Série A, N° 3425
N° d'ordre :
4297

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Monique PAGÈS née FLON

PREMIÈRE THÈSE :

Radiolyse des solutions aqueuses de plutonium

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenue 24 MAI 1960 devant la Commission d'Examen

MM. TEILLAC — Président

HAISSINKY, MAGAT, BOUSSIÈRES — Examinateurs

Série A, N° 3425
N° d'ordre :
4297

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Monique PAGÈS née FLON

PREMIÈRE THÈSE :

Radiolyse des solutions aqueuses de plutonium

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Soutenue devant la Commission d'Examen

MM. TEILLAC — Président

HAISSINKY, MAGAT, BOUSSIÈRES — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

DOYEN ..... J. PERES

G. JULIA	T	Analyse sup. & Algèbre sup.
DE BROGLIE	T	Théories physique
PRENANT	T	Anatomie et Histol. comparées
PERES	T	Mécan. des Fluides et applications
BARRABE	T	Géol. struct. et Géol. appliquée
J. BOURCART	T	Géogr. physique et Géol. dynamique
PLANTEFOL	T	Botanique
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biol. Végétale
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiol. générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E. N. S.)
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mle COUSIN	T	Biol. animale (S. P. C. N.)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
P. DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E. N. S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
WURMSER	T	Biologie physico-chimique
RIVIERE	T	Géologie (S. P. C. N.)
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P. C. B.)
LUCAS	T	Recherches physiques
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
M. MORAND	T	Enseignement de Physique
SOLEILLET	T	Physique
FORTIER	T	Mécanique exper. des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Biologie Végétale (S. P. C. N.)
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S. P. C. N.)
Mle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Génétique
GRIVET	T	Radioélectricité
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Géol. structurale et Géol. appliquée
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste
VASSY	T	Physique de l'Atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
M. PRUVOST	T	Géologie
AMIEL	T	Chimie générale (P. C. B.)
HOCART	T	Minéralogie
J. P. MATHIEU	T	Physique (P. C. B.)
COUTEAUX	T	Biol. Animale (P. C. B.)
MAY	T	Biol. Animale (P. C. B.)
CHOQUET	T	Calcul différentiel et Intégral
FELDMANN	T	Biologie (P. C. B.)
GUINIER	T	Physique des solides
JOST	T	Physiol. comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation
BRELOT	T	Calcul différentiel
NORMANT	T	Chimie organique
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E. N. S.)
DUGUE	T	Statistiques mathém.
GELOSO	T	Chimie (S. P. C. N.)
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie Végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
DESTRIAU	T	Physique (M. P. C.)
Mle LE BRETON	T	Physiol. générale
SALEM	T	Mathématiques Générales
LELONG	T	Mathématiques Générales
DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANCON	T	Physique (S. P. C. N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géol. dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.)
PISOT	T	Calcul des Probabilités
ROCH E.	T	Géologie
SCHATZMANN		Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques Générales
LENNUIER		Physique (M. G. P.)
RIZET		Génétique
ROUTHIER		Géologie Appliquée
Mme TONNELAT	T	Phys. théor.
DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique
BRUSSET		Chimie minérale
M. LEVY		Physique théorique
Mme CHAIX		Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biol. Végétale (P. C. B.)
PIAUX		Chimie (P. C. B.)
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides
LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles
Mme DUBREIL	T	Mathématiques
Mme LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.)
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.)
COTTE	T	Physique (M. P. C.)
DUBOIS J. E.	T	Chimie (S. P. C. N.)
LAMOTTE		Zoologie (E. N. S.)
MICHEL André	T	Chimie (S. P. C. N.)
OLMER	T	Energétique Générale
ROUAULT	T	Physique Générale
GAUTHIER	T	Méc. appliquée
BARCHEWITZ		Chimie Physique
BROSSEL		Physique atomique
BUSER		Biologie animale (P. C. B.)
CAMUS		Biol. Vég. (P. C. B.)
CASTAING		Physique Générale
CURIEN		Minéralogie et cristallographie
MOYSE		Physiologie Végétale
PANNETIER		Chimie (S. P. C. N.)
POSSOMPES		Biologie Animale (P. C. B.)
PULLMANN		Chimie Théorique
TEILLAC		Physique Nucléaire et Radioactivité
TONNELAT		Biol. physico-chimique
VILLE		Econométrie
WILLEMART		Chimie (P. C. B.)
DODE	T	Chimie
FREYMANN	T	Physique (S. P. C. N.)
GUINOCHET	T	Biol. Vég. (ORSAY)
ROLLET	T	Chimie (P. C. B.)
Mle JOSIEN	T	Chimie (P. C. B.)
CHEVALLEY	T	Géométrie Algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Physique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (P. C. B.)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques (Orsay)
GERMAIN P.	T	Mécan. théor. des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD		Chimie Physique
BERTHELOT		Phys. Nucl. et Radioactivité
BRICARD		Météorologie et Phys. de l'atmosphère
Mme ALBE-FESSARD		Psycho-Physiol.
FRIEDEL		Physique des Solides
M. JULIA		Etude des Molécules organiques complexes
LENDER		Biol. Animale (S.P.C.N.) Orsay
MAGAT		Physico-chimie des Rayonn.
Mlle QUINTIN		Electrochimie
MONOT	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie

SECRETAIRE GENERAL .... C. MONIER

INTRODUCTION

1) L'étude de l'action des rayons ionisants sur les solutions aqueuses de plutonium présente un double intérêt. D'une part, elle permet de connaître le comportement des sels de plutonium dans leurs divers états de valence lorsqu'ils sont soumis au rayonnement alpha du plutonium lui-même ou aux rayons gamma et beta des produits de fission (au cours des divers traitements d'extraction et de purification et dans les réacteurs nucléaires). D'autre part, il est intéressant d'examiner sur les ions du plutonium les phénomènes d'oxydo-réduction provoqués par l'action indirecte du rayonnement sur l'eau. Cet élément est situé dans le groupe des Uranides ; les quatre éléments de l'uranium à l'américium sont caractérisés par la multiplicité des valences de III à VI. La stabilité des valences supérieures des uranides tend à décroître en même temps que croît d'abord celle de la valence IV, puis celle de III (1 a). Ainsi, la réduction des sels d'uranyle est difficile alors que SO_2 ou $FeSO_4$ sont oxydés par Pu VI et Am VI.

2) On sait que les rayonnements ionisants décomposent l'eau en radicaux libres et qu'une irradiation modifie les conditions d'oxydo-réduction d'une solution.

Conformément à la tendance chimique définie précédemment, les ions uranium de valence IV sont oxydés par le rayonnement (1 b) en ions uranyle ; au contraire, le rayonnement alpha émis par l'américium réduit les ions de cet élément de la valence VI à la valence III (2). La position intermédiaire du plutonium est à nouveau confirmée par les observations faites sur l'autoréduction de Pu VI en Pu IV ou Pu III dans certains milieux acides, l'autooxydation de Pu III en Pu IV en présence d'autres anions et la stabilité relative de la valence IV sous l'effet du rayonnement.

L'examen des potentiels d'oxydo-réduction montre également l'augmentation de la stabilité des valences inférieures. C'est ainsi qu'en solution perchlorique (3), le potentiel de Pu V/Pu VI est de 0, 92 volts et celui de Pu IV/ Pu V de 1, 16 volts. Ces valeurs varient légèrement avec la nature de l'anion, mais elles indiquent, par exemple, que les ions plutonyle sont réductibles par l'eau oxygénée, alors que les sels d'uranium tétravalent s'oxydent déjà lentement à l'air (U IV/U VI = + 0, 334).

3) Un autre aspect caractéristique du comportement chimique des sels de plutonium est la coexistence de plusieurs états de valence. Les dismutations des valences V et IV et les réactions inverses ont été mises en évidence et étudiées par divers auteurs (4), en milieux perchlorique et chlorhydrique. De plus, la production de H_2O_2, par radiolyse de l'eau, rend possible la formation de peroxydes de la valence IV mis en évidence par Cunninghan et Werner (5).

L'action de l'eau oxygénée est encore mal connue et les conditions de stabilité et de précipitation des peroxydes restent assez obscures. Il a donc semblé nécessaire de compléter l'étude des effets des rayonnements par des expériences relatives à l'action de H_2O_2 sur les différentes formes ioniques du plutonium en solution acide.

4) Peu de recherches systématiques ont été entreprises jusqu'ici sur l'autoréduction du plutonium et aucun travail sur l'action des rayons gamma n'était connu lorsque nous avons abordé ce problème. Kasha (4) a observé que les particules α émises par les noyaux de ^{239}Pu réduisent en solution perchlorique les ions de valence VI en Pu^{4+} puis Pu^{3+}. Rabideau (6) a mesuré l'autoréduction des ions hexavalents et tétravalents des solutions perchlorique de plutonium et a trouvé qu'elle était accompagnée de dégagement d'oxygène et d'hydrogène. Mais la concentration en acide perchlorique était trop importante pour que l'effet direct du rayonnement sur ClO_4 soit négligeable. En solution chlorhydrique, Kasha a également signalé la réduction des ions plutonyle mais avec une vitesse beaucoup plus faible qu'en milieu perchlorique. Par contre, Rabideau et Cowan (6) n'observent pas de réduction des ions de valence IV dans ce même milieu. En solution sulfurique, Biggers (7) a trouvé que Pu VI se transformait d'abord en Pu V, la valence V se dismutant ensuite en IV et VI. L'effet complexant des ions sulfate sur la valence IV empêcherait la réaction de dismutation qui, en milieu perchlorique, conduit à Pu III.

L'ensemble de ces expériences n'a pas le caractère systématique qui permet d'expliciter le rôle des différents facteurs et de déterminer les mécanismes des processus.

5) Dans le présent travail, on s'est efforcé d'obtenir des résultats de ce type. Après une étude sur l'action de l'eau oxygénée, on a examiné les effets des rayons gamma du radio-cobalt, puis ceux des rayons α, non seulement de l'élément lui-même mais aussi du polonium, dans les solutions sulfuriques, perchlorique, chlorhydrique et nitrique de plutonium. On a essayé de suivre le comportement de tous les états de valence et de mesurer le bilan complet de la radiolyse en dosant l'oxygène et l'hydrogène gazeux.

Un effet prolongé dû à l'eau oxygénée produite par le rayonnement a été mis en évidence et étudié. Sa mesure permet d'accéder au rendement primaire de formation de H_2O_2 dans l'eau irradiée.

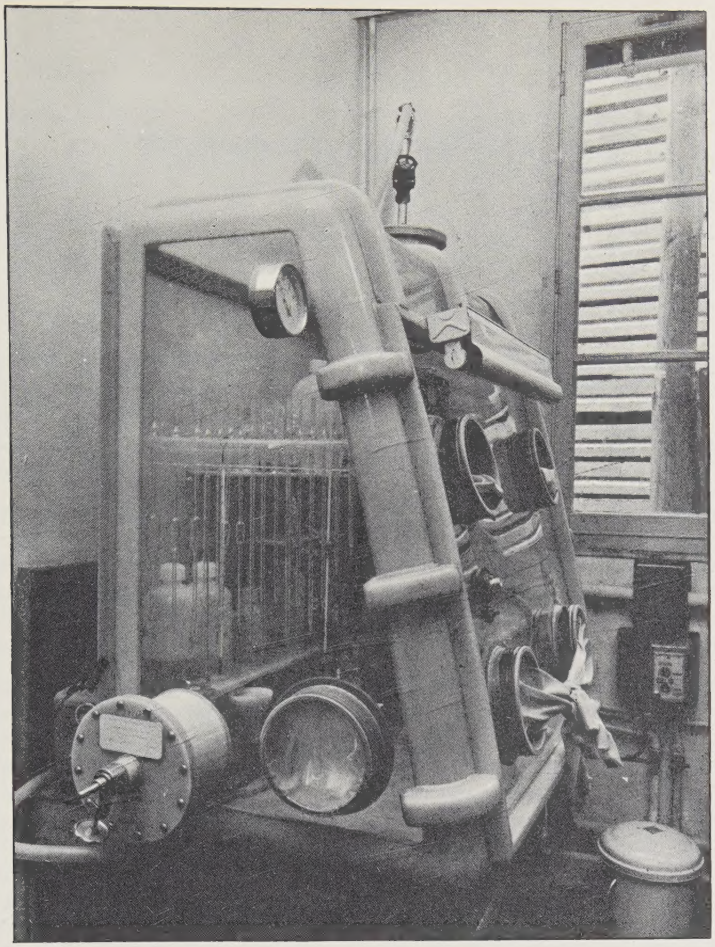


Photo 1

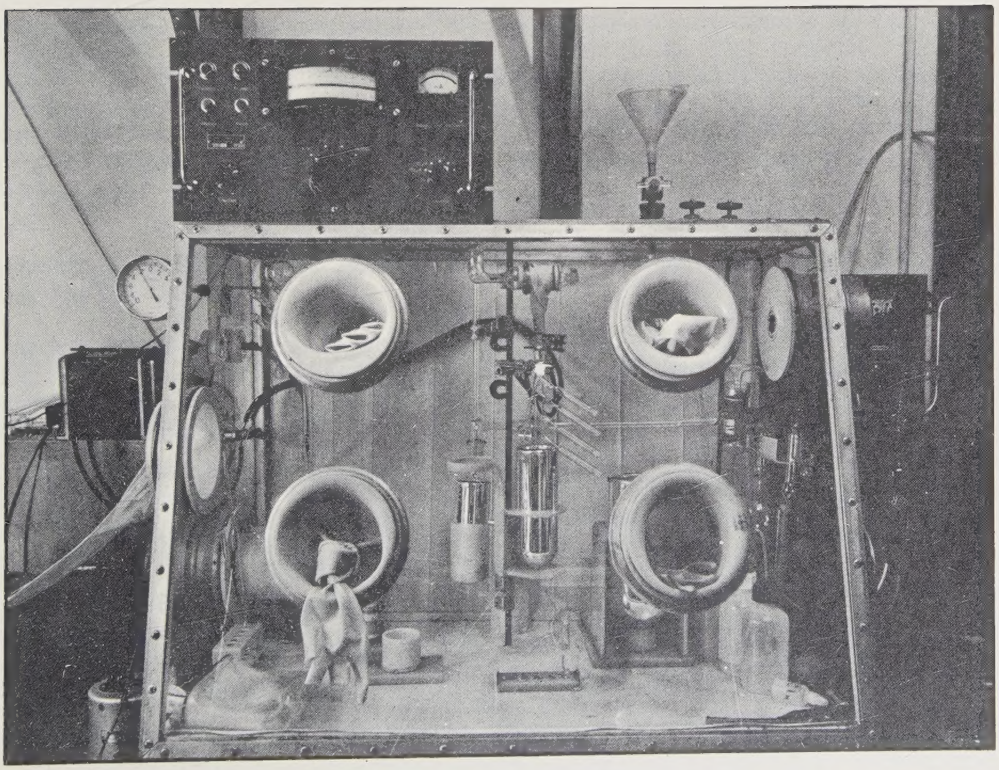


Photo 2

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Grâce à l'obligeance du Service d'Etudes du Traitement des Combustibles Irradiés, j'ai pu disposer de quantités de plutonium qui, vers la fin de ces recherches, atteignaient environ quinze grammes. Il m'a ainsi été possible d'élargir le cadre de cette étude, initialement limitée aux rayons gamma, en irradiant aux rayons alpha du polonium (ces dernières expériences interdisant, en effet, la réutilisation immédiate du plutonium).

Toutes les manipulations effectuées au cours de ce travail ont été réalisées dans des boîtes à gants étanches, dépourvues de sas et maintenues sous une dépression d'environ 2 à 4 g cm^{-2} (photos 1 et 2). Pour sortir un matériel quelconque d'une boîte à gants, on le place de l'intérieur de cette enceinte, dans un manchon en chlorure de polyvinyle relié latéralement à la boîte. A l'aide d'une soudeuse haute fréquence, on isole hermétiquement la partie du manchon contenant l'objet contaminé. L'introduction d'un matériel et le renouvellement d'une manche sont illustrés par les schémas de la figure 1.

Nous avons aménagé cinq enceintes chaudes dont certaines ont été renouvelées à plusieurs reprises pour suivre les normes exigées par le Service de Protection du Commissariat à l'Energie Atomique. L'une de ces enceintes permet la préparation des solutions de plutonium et contient tout le matériel nécessaire à sa purification : en particulier, une centrifugeuse et un électrolyseur. Deux autres enceintes étanches sont affectées, l'une à la préparation et au dosage chimique des solutions avant et après irradiation, l'autre au dosage spectrophotométrique du plutonium. Nous les avons reliées par l'intermédiaire d'un manchon rigide, pour faciliter le transfert des cuves de mesures (photo 3). Une quatrième boîte à gants est réservée aux irradiations de solutions de plutonium par les rayons α du polonium et aux préparations de ce dernier (bain-marie pour évaporation, etc.). Enfin, une cinquième enceinte étanche a nécessité un aménagement particulièrement délicat pour le dégazage des solutions de plutonium, le scellement sous vide des ampoules destinées à l'irradiation aux rayons γ, et la récupération des gaz formés pendant l'irradiation.

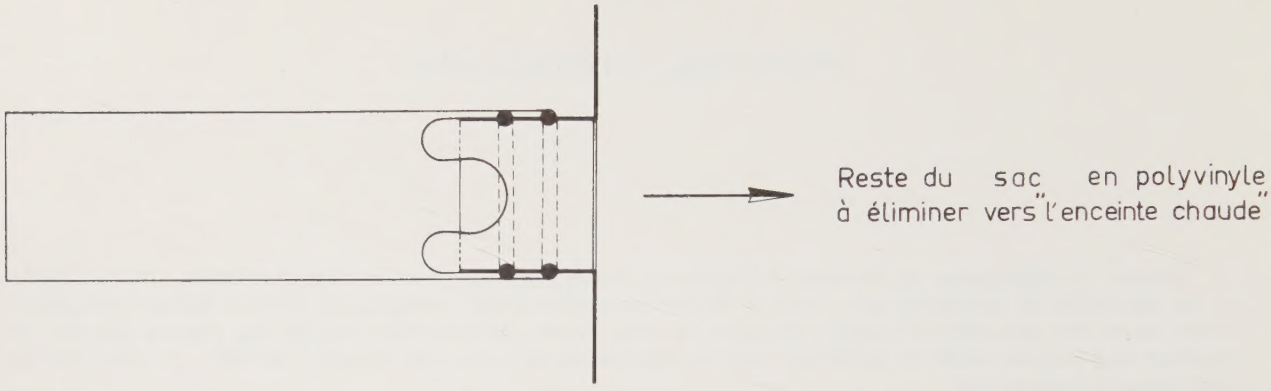
Chaque dégazage exige la manipulation de 6 à 10 litres d'azote liquide dans une enceinte qui doit rester en dépression et dont le volume est inférieur à 1 m^3 (photo 2). Pour conduire toutes ces opérations sans prendre de risques, il a fallu réaliser de nombreux essais préliminaires et soigner tout particulièrement les étalonnages de la jauge de Mac Leod, du four à palladium et de l'alphamètre, impossibles à recommencer après la fermeture définitive de l'enceinte chaude. De même, toute modification ultérieure impliquant le concours d'un soufflage de verre sur une des parties de cet appareil était exclue pour des raisons de contamination et de sécurité.

I - PREPARATION DE SOLUTIONS PURES SULFURIQUE ET PERCHLORIQUE DE PLUTONIUM, EN BOITE A GANTS "CHIMIE" -

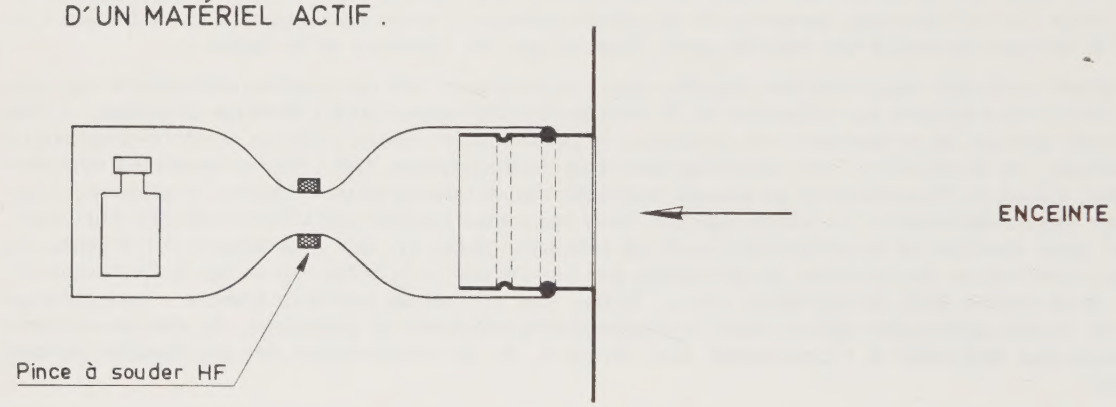
On dispose initialement de solutions nitriques assez pures. En particulier, les proportions de fer et d'uranium sont respectivement inférieures à 800 et 200 ppm. Cependant, nous procédons à une purification supplémentaire sur résine, ce qui élimine, par exemple, le cerium présent dans les solutions récupérées à la suite des dosages de plutonium total.

Après avoir stabilisé la valence IV par une petite quantité d'eau oxygénée, nous passons la solution nitrique 8N de plutonium 0,1 M à purifier sur une colonne anionique Dowex 1 X 4 de capacité ($1,5.10^{-3}$ éq. g/g). Le rinçage s'effectue à l'acide nitrique 8N et l'élution par le même acide dilué (0,3 N). On obtient ensuite une solution sulfurique ou perchlorique par une méthode qui évite la dilution du plutonium. On forme tout d'abord l'hydroxyde : précipité verdâtre obtenu par l'addition de soude 10 N en excès. La floculation est totale si l'on attend une douzaine d'heures. Après les rinçages nécessaires pour l'élimination complète par ions Na^+ et NO_3^- et centrifugation, on reprend le précipité soit par de l'acide perchlorique 8N, soit par de l'acide sulfurique 9N ; une acidité plus élevée entraînerait la précipitation d'un sulfate insoluble. La dissolution complète exige de toute façon une ébullition prolongée car on ne peut élimi-

1.- CHANGEMENT DE MANCHE.



2.- SORTIE SOUS ENVELOPPE ÉTANCHE D'UN MATÉRIEL ACTIF.



3.- INTRODUCTION D'UN MATÉRIEL DANS " L'ENCEINTE CHAUDE".

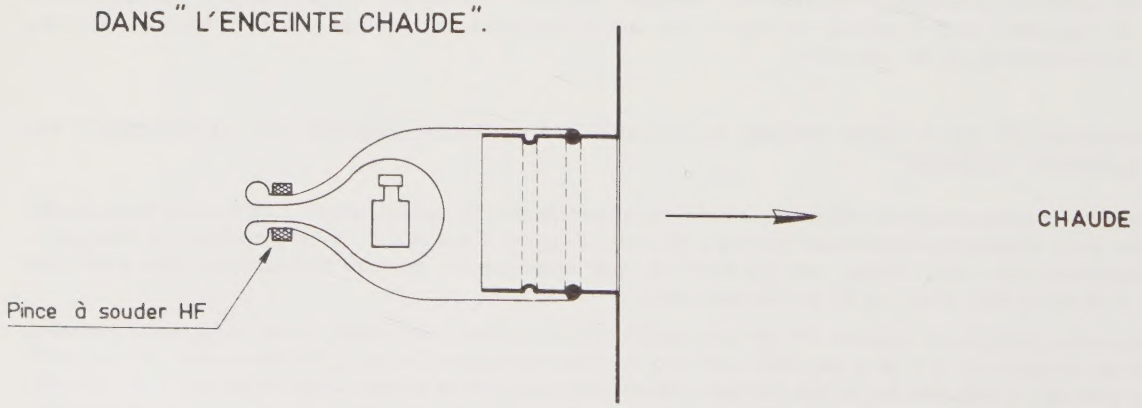


Figure 1

ner complètement par centrifugation toutes les particules d'hydroxyde. Un spectre de contrôle permet de détecter l'apparition éventuelle de formes colloïdales. On obtient environ 50 cm^3 d'une solution de plutonium tétravalent à la concentration 0,1 M.

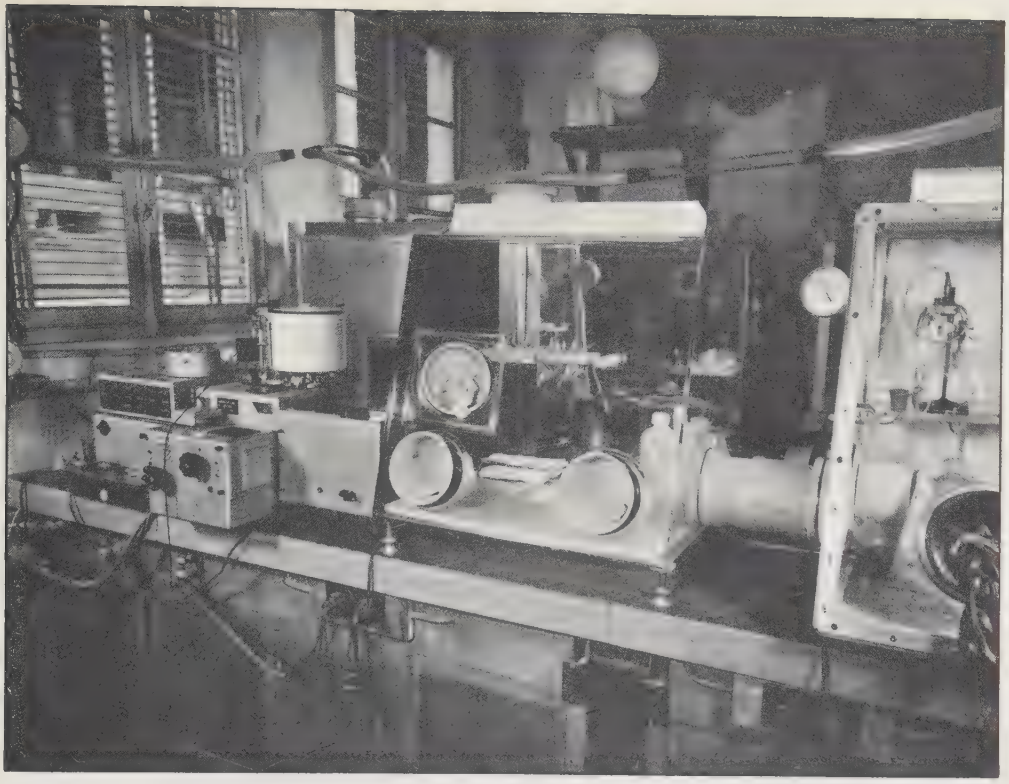


Photo 3

II - PREPARATION DE SOLUTIONS PURES DE PLUTONIUM TRIVALENT, QUADRIVALENT ET HEXAVALENT EN MILIEU SULFURIQUE, PERCHLORIQUE OU CHLORHYDRIQUE -

Ces préparations ne doivent pas introduire de réactif nécessitant une purification ultérieure.

a) Pour obtenir du plutonium hexavalent en solution diluée, deux méthodes sont signalées dans la littérature : l'ozonisation (8) et l'oxydation anodique (9)(10). Bien que l'ozonisation soit la méthode la plus couramment utilisée et peut-être la plus efficace pour obtenir Pu VI exempt des autres valences, nous lui avons préféré l'oxydation anodique plus facile à réaliser en boîte à gants. En milieu acide, la valeur élevée du potentiel du système irréversible Pu IV/Pu VI (11) nécessite une surtension sur électrode de platine, de sorte que l'on doit se placer à un potentiel d'oxydation très élevé et qu'il est difficile d'obtenir une oxydation complète.

L'oxydation est assez rapide et de bon rendement en milieu perchlorique et chlorhydrique. Pour une acidité supérieure à 0,6 N, elle devient lente et incomplète en milieu sulfurique. Le rendement est déterminé par la mesure du nombre d'oxydation moyen : méthode que nous décrirons plus loin (§ I - 7).

Les oxydations ont été effectuées dans un électrolyseur (fig. 2) à compartiments séparés par un verre fritté n° 4. L'électrode de travail, en platine, est formée par 10 spires de 30 mm de diamètre. L'autre électrode est composée de 5 spires de platine. La solution à électrolyser, en général 25 cm^3 10^{-2} M en plutonium, est homogénéisée au moyen d'un agitateur magnétique. Le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence au sulfate mercureux. Pour la préparation de Pu VI, il est maintenu à 2 volts par rapport à cette électrode, ce qui correspond à une intensité initiale de 300 mA. On obtient après 6 à 8 heures, en milieu sulfurique une solution jaune mordoré et, en milieu perchlorique, une solution rose orangé.

b) La valence III est également obtenue par électrolyse mais au potentiel contrôlé maintenu pendant toute la réduction à -200 millivolts (ceci pour éviter la formation d'eau oxygénée qui d'après certains auteurs (12) a lieu vers -250 mV). En milieux sulfurique et perchlorique, on obtient en 2 heures une solution d'un bleu profond.

c) La valence IV en milieux sulfurique et chlorhydrique étant la valence stable ne nécessite pas de préparation spéciale. On l'obtient en particulier par dissolution de l'hydroxyde, ce qui conduit à des solutions d'un brun clair. En milieu perchlorique, il est plus difficile de l'obtenir pure, car l'ébullition qui suit cette dissolution provoque une légère oxydation. D'autre part, la réduction électrolytique

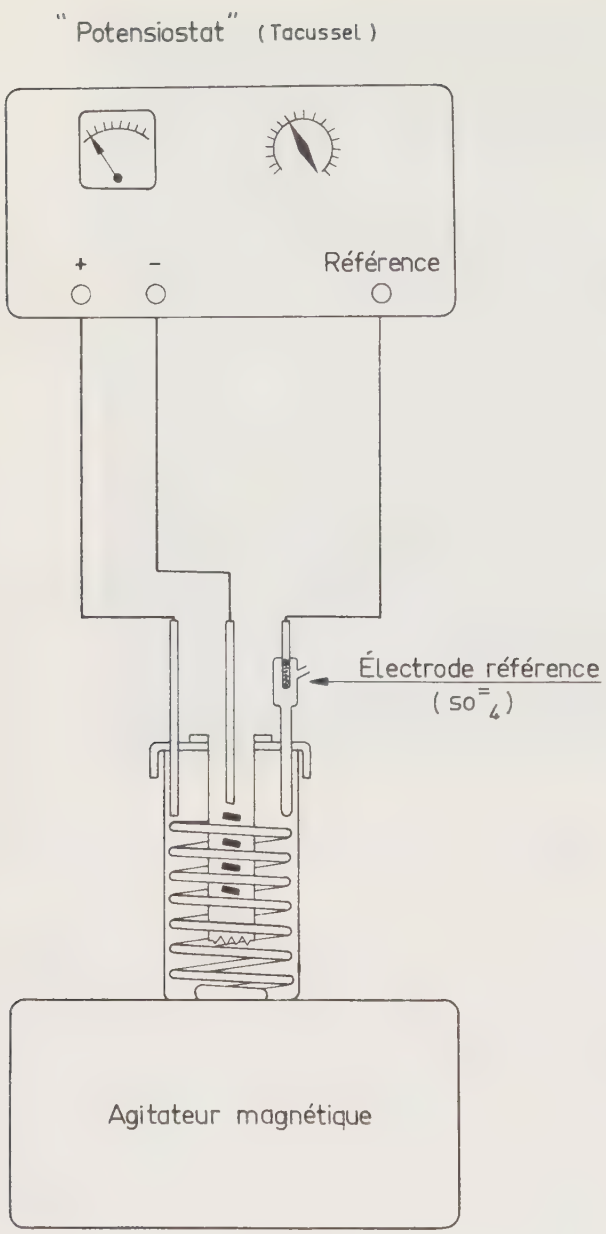


Figure 2

de Pu VI ne donne pas exclusivement la valence IV, mais fait apparaître un léger pourcentage de Pu III, de même que l'oxydation anodique de ce dernier forme un peu de Pu V. A la sortie de l'électrolyseur nous avons vérifié qu'il ne se forme aucun produit capable de perturber le comportement radiochimique du plutonium tel que, par exemple, de l'ozone ou du peroxyde de plutonium.

III - PREPARATION ET DOSAGE DES SOLUTIONS NITRIQUES DE PLUTONIUM SOUS SES DIFFERENTS ETATS DE VALENCE-

On utilise les mêmes méthodes d'électrolyse que dans les milieux déjà cités ; seuls les ions de valence III, facilement réoxydés en milieu nitrique, sont difficiles à obtenir purs.

Le dosage du plutonium total ne peut pas se faire au moyen d'une colonne de Jones (§ I-5), car les ions NO_3 se réduisent très violemment au contact de l'amalgame de zinc. On a donc utilisé une autre méthode (13) fondée sur le principe de la réduction totale en Pu^{3+} par le sulfate ferreux et le dosage colorimétrique de Pu^{3+} à 605 mμ.

IV - PREPARATION D'UNE SOLUTION SULFURIQUE RICHE EN IONS THALLIQUES -

Nous avons eu l'occasion d'appliquer une méthode d'oxydation anodique analogue à celle que nous venons de décrire, pour préparer les solutions acides de sulfate thallique qui nous ont été nécessaires pour des essais d'irradiation de solutions mixtes de plutonium et thallium. Cette technique, une fois mise au point, est beaucoup plus pratique et plus rapide que les méthodes habituelles d'oxydation des ions thalleux en milieu acide (par l'ozone ou l'eau de brome). Il reste alors dans la solution soit de l'ozone soit du brome qu'il est long et difficile d'éliminer complètement avant l'irradiation et dont les effets peuvent modifier profondément le comportement radiochimique des ions du plutonium et du thallium.

Les premiers essais d'électrolyse d'une solution sulfurique 0, 8 N de sulfate thalleux 2.10^{-3} M à un potentiel contrôlé de 1, 5 volt ont donné un rendement de 25 % au bout d'une heure ; mais en solution 0, 5 N ce rendement est beaucoup plus faible. Avec les compartiments séparés, le rendement est de 75 % et atteint facilement 97 % en quelques heures en milieu 0, 5 N. La concentration en ions Tl^{+++} est déterminée en les réduisant par les ions ferreux et en mesurant par spectrophotométrie à 304 mμ les ions ferriques formés. Cette réduction n'est pas instantanée et il faut ajouter un excès important du réactif. Cependant, les mesures sont reproductibles et très simples, ce qui fait préférer cette méthode à la réduction par l'iodure de potassium.

V - ANALYSE DE Pu VI ET Pu IV PAR SPECTROPHOTOMETRIE EN MILIEU SULFURIQUE -

Le dosage du plutonium total s'effectue par cérimétrie. Le plutonium est réduit à l'état de valence III au moyen de l'amalgame de zinc ; le plutonium trivalent est dosé, en retour, par une solution titrée de Ce IV environ 10^{-2} N en présence d'orthophénanthroline ferreuse.

Le dosage des différents états de valence s'est révélé très délicat.

La figure 3 donne les spectres d'absorption des ions hexavalents et tétravalents en milieu sulfurique, tracés par un spectrophotomètre enregistreur adapté au travail en boîte à gants (fig. 4 et photo 3). L'analyse de ces spectres montre que Pu VI présente un maximum d'absorption très aigü à 840 m μ ; le dosage en utilisant cette longueur d'onde nécessite donc un appareil très fidèle donnant une source monochromatique très pure, et de très bonne résolution ; les ions plutonyle absorbent également dans toute la région du spectre visible et l'on doit en tenir compte dans les mesures de Pu IV, en présence de fortes concentrations d'ions Pu VI.

Les spectres des solutions de plutonium tétravalent présentent deux maxima à 480 et 660 mμ déjà signalés dans la littérature (14). Pour ces deux longueurs d'onde la densité optique est proportionnelle à la concentration en Pu IV, mais on peut voir que ce dernier absorbe également à 840 m μ et qu'on doit, par conséquent, en tenir compte pour les mesures de Pu VI surtout en fin d'irradiation lorsque la concentration en Pu IV devient grande devant celle de Pu VI.

Ces constatations ne nous sont pas apparues immédiatement parce que ces recherches ont été commencées avec un appareil à faible pouvoir de résolution, le seul que nous ayions pu introduire et sacrifier en boîte à gants. Il était très difficile de se placer avec certitude au maximum d'absorption très aigü de Pu VI. Il était impossible de faire point par point des spectres complets pour chaque irradiation, et surtout on a constaté avec plusieurs appareils qu'un spectrophotomètre complet, placé dans une enceinte étanche sous dépression, fonctionne de façon très peu reproductible. Les expériences faites au début de cette étude n'ont donné que des résultats très approximatifs que nous ne présenterons pas ici, mais qui nous ont néanmoins aidé à orienter nos recherches ultérieures.

Nous avons été ainsi amenées à concevoir un dispositif permettant de placer simplement une partie porte-cuves à l'intérieur d'une boîte à gants (fig. 4). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre enregistreur Jouan. Comme on peut le voir sur le croquis, on peut faire des mesures aussi bien dans l'en-

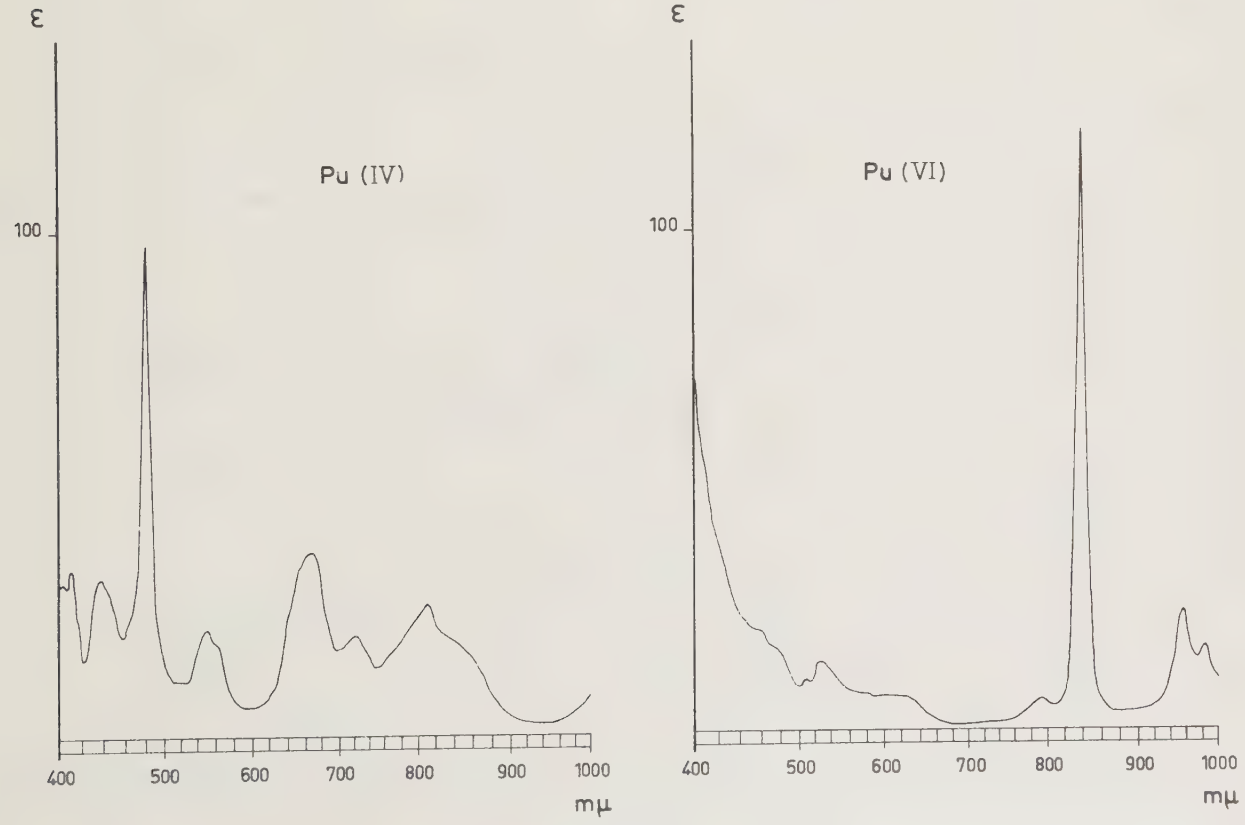


Figure 3 - Spectres d'absorption de Pu (IV) et de Pu (VI) en milieu sulfurique 0, 2 N.

ceinte active qu'à l'extérieur, ce qui permet des réglages et des vérifications de bon fonctionnement de l'appareil, ainsi que des déterminations pour des solutions inactives de fer, de titane, et de thallium.

D'autre part, cet appareil permet de tracer automatiquement les spectres et par suite, de faire les mesures aux véritables maxima d'absorption. On peut suivre ainsi, par exemple, l'apparition de Pu IV après différents temps d'irradiation (fig. 5). Il permet également de détecter en d'autres régions du spectre la formation imprévue de polymères ou de peroxydes de Pu IV.

Comme la loi de Beer n'est pas suivie jusqu'à une concentration suffisante, on a construit des abaques qui tiennent compte des absorptions parasites respectives de Pu IV à 840 mμ et de Pu VI à 480 mμ. Elles ont été tracées pour différentes acidités en se servant de mélanges connus de Pu VI et Pu IV. Les proportions des deux états de valence étaient vérifiées en mesurant le nombre d'oxydation moyen (§ I-7). Cette méthode de construction d'abaques à deux dimensions ne peut pas être retenue pour les solutions d'acide perchlorique, car dans ce milieu les quatre états de valence de VI à III peuvent coexister.

VI - SPECTRES D'ABSORPTION ET MESURES EN SOLUTIONS PERCHLORIQUES, CHLORHYDRIQUES ET NITRIQUES -

Les spectres d'absorption en milieux perchlorique, chlorhydrique et nitrique sont assez semblables à ceux obtenus en milieu sulfurique (fig. 6). Le maximum pour Pu VI est à 830 mμ. Pour Pu IV les maxima sont à 470 et 650 mμ. Nous avons également tracé les spectres de Pu III qui présentent des maxima à 565 et 605 mμ. La loi de Beer est suivie pour les valences III et IV dans tout le domaine de concentration qui nous intéresse.

Par contre, pour la valence VI on a tracé à 470 et 830 mμ des courbes donnant la variation de densité optique en fonction de la concentration jusqu'à 6.10^{-3}M. Le nombre d'oxydation moyen des solutions qui ont servi à la construction de cette courbe était de 6, 0 ± 0, 1.

Pour Pu III, en milieu perchlorique 0, 2 N, les coefficients d'extinction moléculaires sont de 34, 3 et 33, 8 pour les deux longueurs d'onde 565 et 605 mμ. L'acidité a une influence très faible sur ces valeurs.

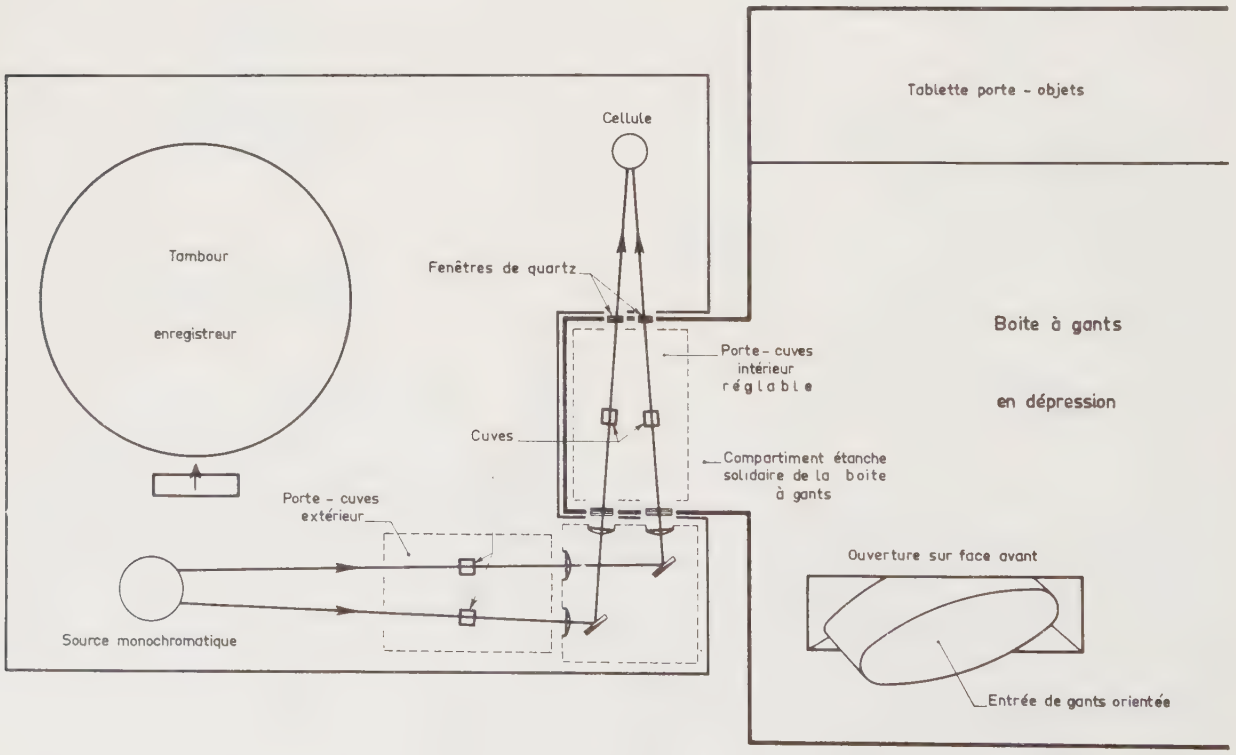


Figure 4

Schéma de principe du Spectro-photomètre enregistreur "JOUAN" adapté pour des mesures en "enceinte chaude".

Figure 5 - Spectres montrant l'apparition de Pu IV et la disparition de Pu VI par irradiation

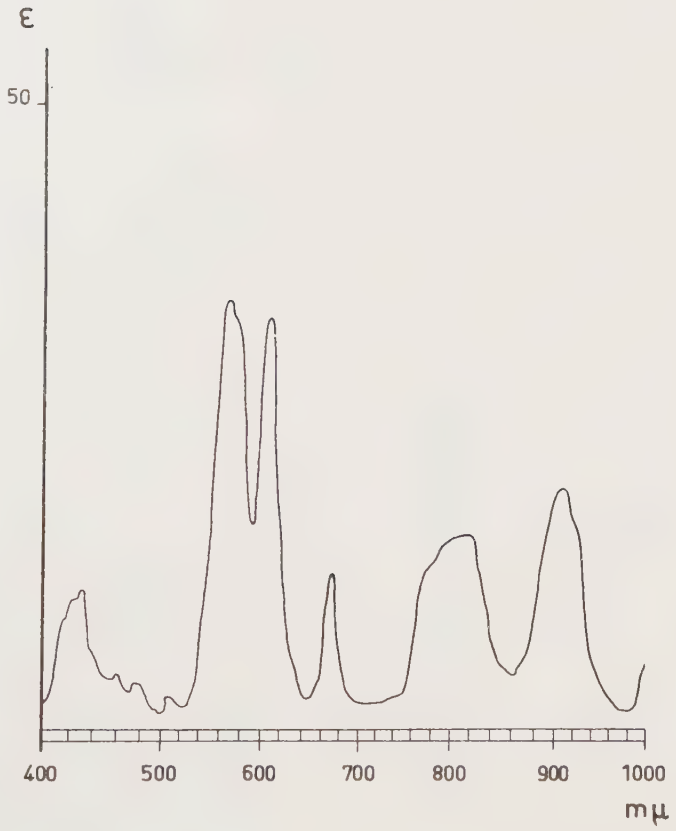


Figure 6-1 - Spectre de Pu (III) en milieu perchlorique 0, 5 N.

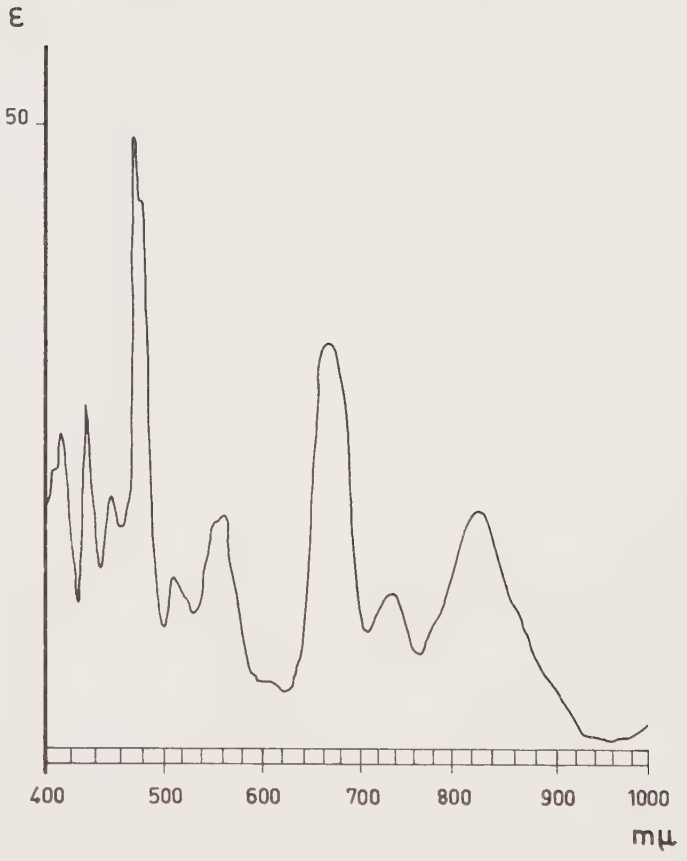


Figure 6 2 - Pu (IV) $HClO_4$ 0, 5 N.

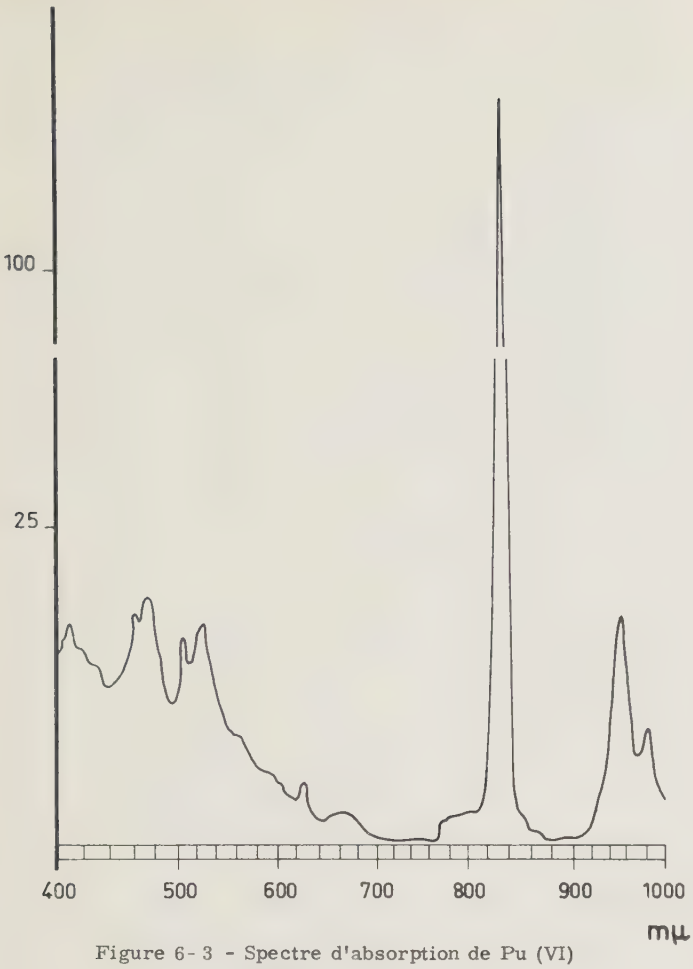


Figure 6-3 - Spectre d'absorption de Pu (VI) en milieu perchlorique 0,2 et 0,5 N.

VII - MESURE DU NOMBRE D'OXYDATION MOYEN -

Etant donné l'intérêt que présente la connaissance exacte des proportions relatives du plutonium dans ses quatre états de valence, on a utilisé comme moyen d'analyse, outre les mesures spectrophotométriques, la détermination du nombre d'oxydation moyen par un procédé mis au point par S. W. Rabideau (6).

$$\overline{ox} = \frac{3[Pu^{3+}] + 4[Pu^{4+}] + 5[PuO_2^{+}] + 6[PuO_2^{2+}]}{\Sigma|Pu|}$$

Pour faire cette détermination, on adopte comme principes :

1°) provoquer la dismutation complète de la valence V en VI et IV, en se plaçant à une très forte acidité ;

2°) réduire complètement les ions plutonyle en Pu IV par addition d'un excès de Pu III en quantité connue.

Ceci est rendu possible en milieu sulfurique parce que Pu IV est fortement complexé et que la réaction suivante est totale :

$$2\ Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4\ H^{+} \longrightarrow 3\ Pu^{4+} + 2\ H_2O$$

On dose ensuite Pu^{3+} restant par les ions cériques dont l'utilisation comme oxydant s'est avérée plus pratique que celle du permanganate. La détermination de la concentration en plutonium total $\Sigma|Pu|$ et la connaissance des quantités de Pu^{3+} ajouté et de Pu^{3+} non utilisé permettent d'accéder à $\overline{ox}$. En effet, on peut écrire:

$$\text{m. éq. Ce} = \text{m. éq. } Pu^{3+} \text{ ajouté} - 2\ \text{m. éq. } PuO_2^{2+} + \text{m. éq. } Pu^{3+} \text{ initial.}$$

Cette équation combinée à la première permet d'obtenir :

$$o\overline{x} = \frac{4 - (\text{m. éq. Ce} - \text{m. éq. } Pu^{3+} \text{ ajouté})}{\Sigma\ Pu\ \text{m. éq.}}$$

Cette méthode a permis de vérifier l'analyse des solutions avant irradiation et d'établir les abaques en milieu sulfurique. On verra que pour les solutions de plutonium irradiées il se forme de l'eau oxygénée en concentrations non négligeables ; sa présence oblige à modifier le type de calculs précédents puisqu'elle contribue aux phénomènes d'oxydo-réduction. Il n'a pas été possible de concevoir des corrections suffisamment précises pour que la détermination de $\overline{ox}$ soit valable dans ces cas particuliers.

VIII - IRRADIATION, DOSIMETRIE -

a) Rayons gamma.

Les premières irradiations au radio-cobalt ont été faites à l'Institut du Radium avec un dispositif déjà décrit par M. Cottin (15).

Les difficultés de transport des solutions de plutonium nécessitaient le stockage de plusieurs échantillons ; aussi l'analyse des effets des rayonnements ne pouvait-elle se faire que longtemps après la fin de l'irradiation. On verra plus loin les inconvénients que ces conditions entrainaient.

Une source de 42 curies de radio-cobalt, dont on peut voir le schéma sur la figure 7, a donc été installée à Fontenay-aux-Roses. La protection de plomb a été calculée pour permettre de choisir l'em-

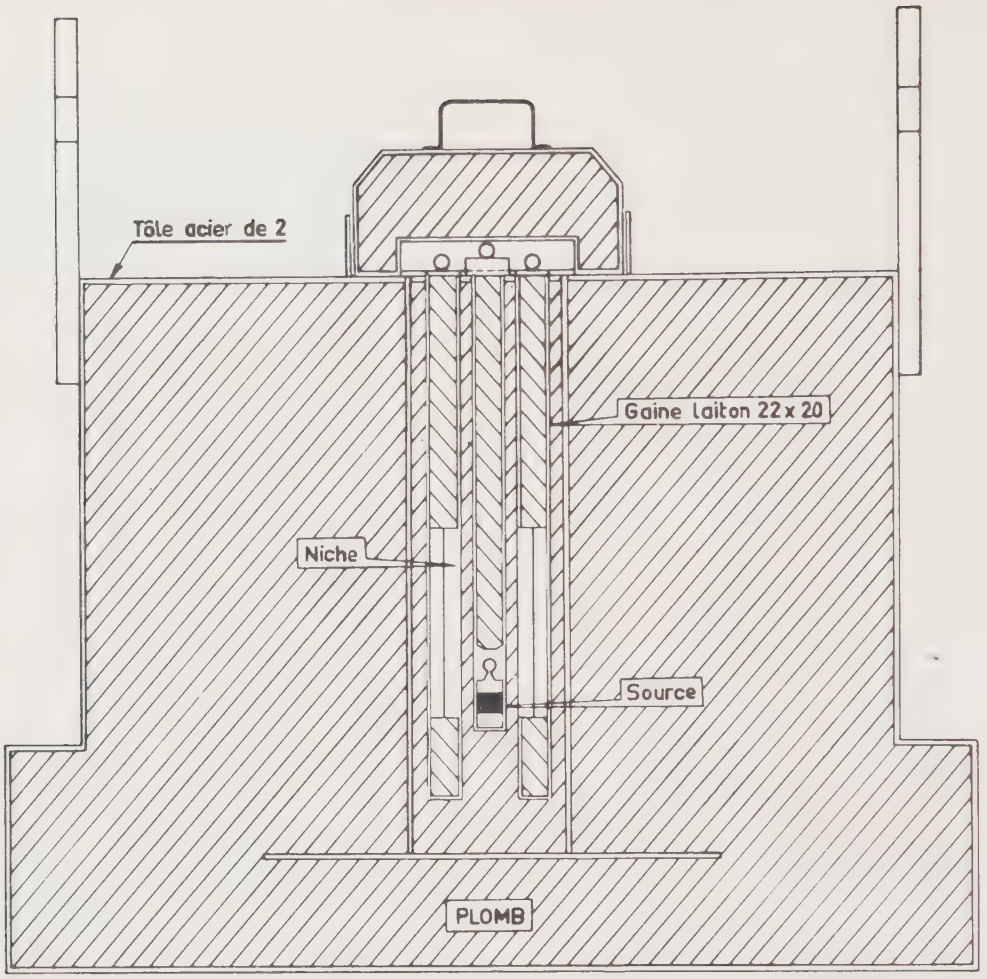


Figure 7 - Container pour 42 curies de ^{60}Co.

placement du dispositif dans le laboratoire même. Le contrôle d'irradiation a donné 2 mr/h au contact de la face supérieure du couvercle, 4,8 mr/h sans couvercle, 0,9 mr/h au contact des parois latérales et 12 mr/h au contact de la face supérieure pendant la mise en place d'un échantillon à irradier.

La source centrale, irradie six tubes placés annulairement à 3 cm d'elle. Les porte-tubes sont tels que la protection est constamment assurée lorsqu'on retire les échantillons irradiés. Ce sont des demi-cylindres de laiton prolongés aux deux extrémités par des cylindres de plomb (fig. 8). Le débit de dose a été mesuré par le dosimètre au sulfate ferreux en prenant le rendement G = 15,6 ions ferriques formés par 100 eV. La mesure des ions ferriques était faite au spectrophotomètre à 304 mμ. Le coefficient d'extinction moléculaire est de 2220 à 25°C. Etant donné la position des tubes, très proche de la source, la dose n'est pas exactement la même dans les six positions d'irradiation. Elle varie de 2,5 à 3.10^{18} eV/cm^3.h.

Par suite du danger de contamination par le plutonium, on irradie sous double enceinte (fig. 8).

Les solutions de plutonium sont soumises en permanence à l'irradiation par les rayons α de cet élément. Il faut en tenir compte lors des irradiations aux rayons gamma de radio-cobalt. Des corrections sont effectuées en supposant que les effets sont additifs et qu'il suffit de retrancher des résultats obtenus pour l'irradiation aux rayons gamma les valeurs mesurées sur un témoin de même concentration en plutonium, soumis par conséquent à la même dose de rayons α. Ce type de correction n'est sans doute pas tout à fait rigoureux et il est possible que l'action lente de l'eau oxygénée due aux rayons gamma soit modifiée par la formation supplémentaire de H_2O_2 par autoréduction. On a fait en sorte que les corrections soient faibles, c'est-à-dire que le débit de dose dû aux rayons γ soit plusieurs dizaines de fois supérieur à celui des rayons α du plutonium.

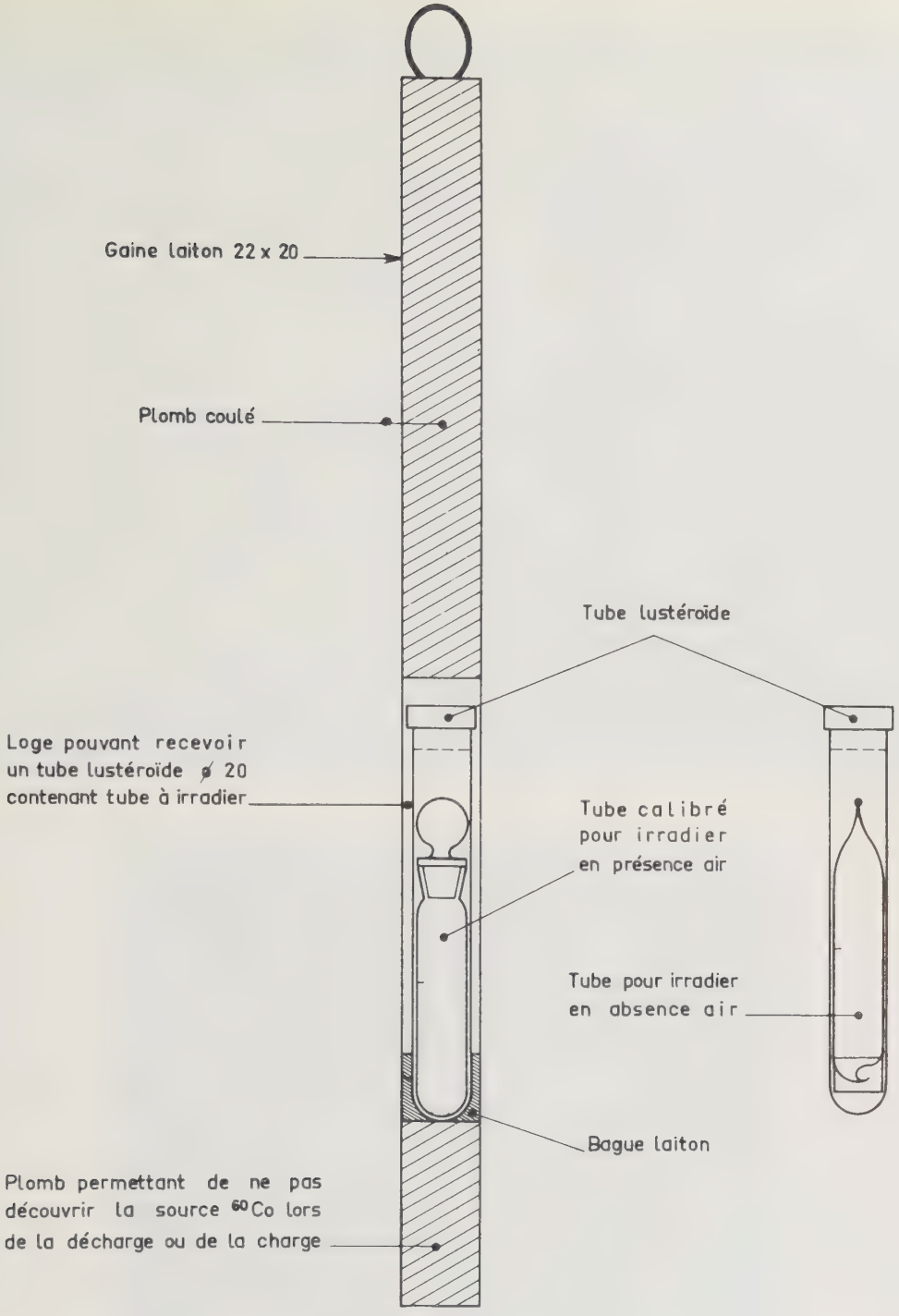


Figure 8

b) Rayons alpha - Polonium et auto-réduction.

Les effets chimiques produits par les rayons α du plutonium lui-même ont été observés dès les premiers travaux. La dose absorbée par une solution de concentration donnée se calcule aisément sachant que l'énergie des rayons alpha du ^{239}Pu est de 5,14 MeV et que $2,27.10^6$ particules α sont émises par seconde et par milligramme. Il en résulte que dans une solution 10^{-3}M en plutonium une dose de 10^{16} eV/cm^3 est produite en une heure. Cette dose est relativement faible et pour mesurer les effets chimiques en des temps plus courts, on a ajouté un autre émetteur α plus intense : le polonium. L'énergie de ses rayons α (5,3 MeV) est très voisine de celle du rayonnement du plutonium, de sorte que l'addition de polonium n'a pour effet que d'augmenter à volonté le débit de dose reçue par la solution.

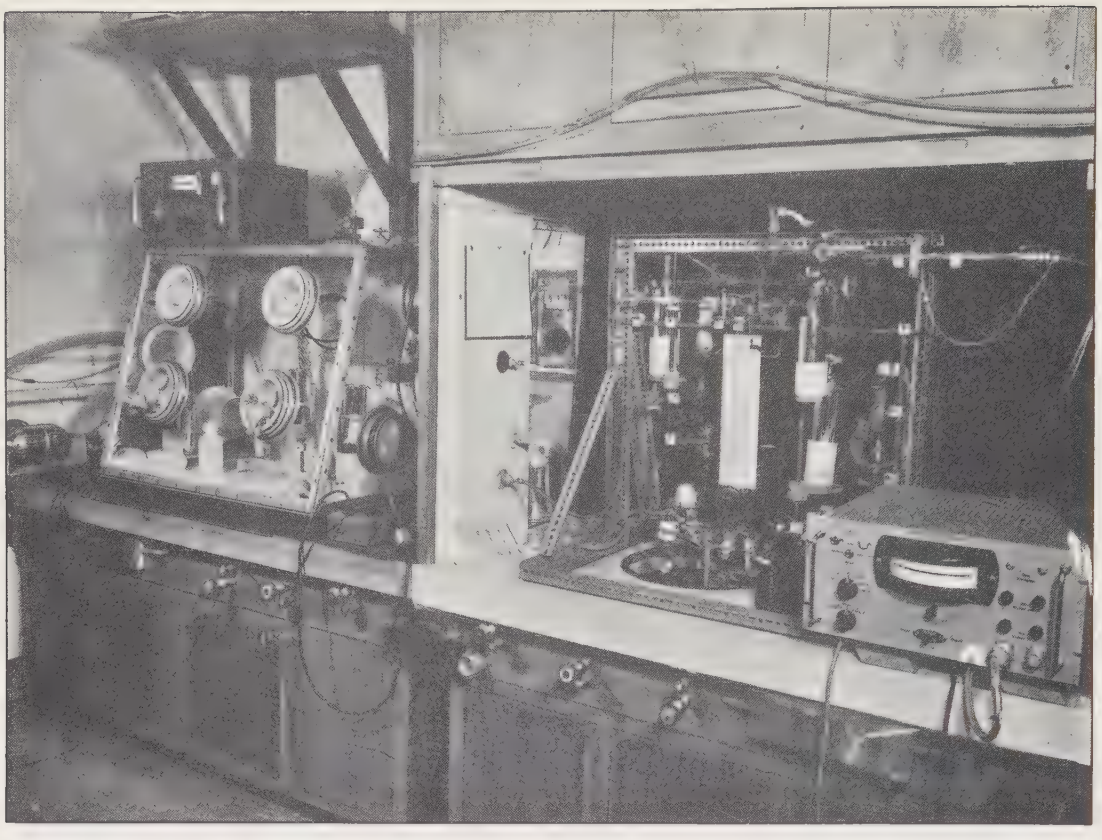


Photo 4

Photo 5

En raison de sa période de 139 jours, beaucoup plus courte que celle du plutonium (24 360 ans), le polonium constitue une source à forte intensité avec une concentration en atomes de polonium négligeable devant celle des autres corps dissous. Ce radioélément était fourni par A. E. R. E. (Grande Bretagne) en solutions nitriques (0, 3 N) et en ampoules scellées. Produit par réaction nucléaire sur le bismuth, ce polonium est très pur, nous en avons vérifié la pureté par la mesure du rendement de réduction des sels cériques égal à 3, 2 (16) et par le contrôle des rendements de formation de H_2 et O_2 qui sont tous deux de 1, 6 (17).

Les solutions de plutonium contenant le polonium sont préparées dans une enceinte étanche. Après évaporation à sec, sur bain-marie, de la solution nitrique initiale, le polonium déposé est repris directement par la solution sulfurique de plutonium. Le dosage s'effectue sur la solution nitrique avant l'évaporation ; une partie aliquote est prélevée, évaporée à sec sur un support dont on mesure l'activité avec un compteur α.

IX - DISPOSITIF DE DEGAZAGE ET DE MICROANALYSE DE GAZ EN ENCEINTE ETANCHE -

L'irradiation de solutions privées d'air et surtout d'oxygène présente un double intérêt. D'une part, elle permet de rendre compte de l'effet de l'oxygène dans les solutions aérées. D'autre part, le dégazage est indispensable pour pouvoir faire après l'irradiation, l'analyse des gaz produits sous l'action du rayonnement. Le dégazage de solutions contenant du plutonium présente cependant de grandes difficultés en raison des conditions de protection exigées.

Le système de dégazage et d'analyse de gaz est analogue en principe à un appareil déjà décrit (18). Mais il a été adapté de façon à procéder à la manipulation des tubes et récipients contenant le plutonium en boîte à gants entièrement étanche (photos 2 et 4).

On peut voir sur le schéma 9 que la partie du banc à vide destinée à recevoir les solutions actives est séparée du système de pompage par le robinet R_8 à garde de mercure, précédé d'un piège à azote liquide pour le cas où un accident se produirait dans la boîte.

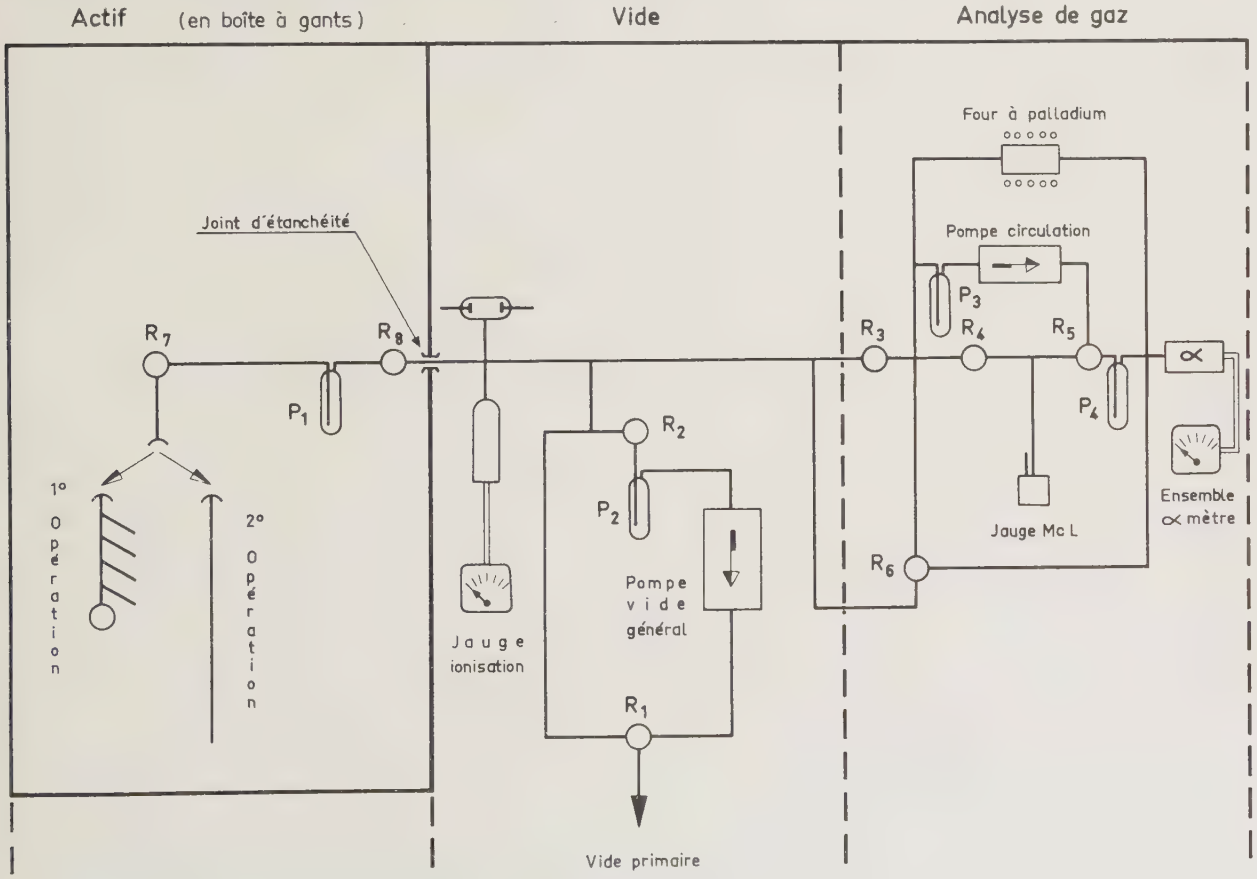


Figure 9

Les solutions sont dégazées dans un ballon surmonté d'une rampe de tubes calibrés (photo 5). Après plusieurs opérations de congélation sous vide suivies de réchauffement, on vérifie à l'aide d'une jauge d'ionisation que la pression est inférieure à 10^{-5} mm de mercure et on scelle le récipient à l'aide d'une spire de platine chauffée électriquement (photo 2). On verse la solution dans les tubes calibrés munis d'une soudure fine que l'on pourra briser pour effectuer l'analyse de gaz, après l'irradiation. Les tubes sont ensuite scellés un à un, sortis de la boîte à gants sous une enveloppe soudée en chlorure de polyvinyle, et placés dans des tubes inactifs en lustéroïd. Ce transfert a lieu sous une hotte à forte ventilation.

Après irradiation, ces tubes sont réintroduits dans la boîte à gants. Un récipient , fixé au banc de pompage par un rodage sphérique à la place utilisée précédemment par la rampe de dégazage, reçoit tour à tour chacun des tubes. Lorsque la pression est à nouveau inférieure à 10^{-5}mm de mercure, on casse la soudure à l'aide d'une masselotte en fer doux enrobée de verre et commandée de l'extérieur par un aimant. Les gaz dissous dans la solution sont alors extraits.

Dans la rampe de dégazage, une partie de la solution est conservée dans le fond du ballon et sert aux contrôles : concentration, acidité et nombre d'oxydation moyen. Une cuve, à faces parallèles, est scellée sous vide en même temps que les tubes (photo 5). Placée dans le spectrophotomètre, elle permet la prise du spectre de la solution dégazée et l'étude, pendant plusieurs semaines, de l'effet des rayons α en absence d'air.

Une pompe à diffusion sert à extraire les gaz et à les refouler dans l'appareil à analyse. La mesure des gaz totaux est faite avec une jauge de Mac Leod. Les proportions d'hydrogène et d'oxygène ont été déterminées par deux méthodes. Dans la première, on envoie le mélange sur un tube de palladium chauffé à 320° (19). Dans ces conditions, l'hydrogène diffuse à travers le palladium, mais une partie se combine à l'oxygène. En mesurant le volume d'hydrogène diffusé et le déficit en volume total, on peut déterminer les proportions d'H_2 et O_2. Mais la précision de la méthode est moins bonne que par la seconde technique que nous avons employée. Dans ce cas, le mélange est envoyé dans une jauge d'ionisation du type alphamètre (20). La mesure du courant d'ionisation créé par les rayons α d'une source de polonium (0, 3 mC) en équilibre avec RaD, permet, en effet, après étalonnage d'obtenir immédiatement les proportions d'oxygène et d'hydrogène. Ce courant est proportionnel au pouvoir d'arrêt d'un gaz et à sa pression. En par-

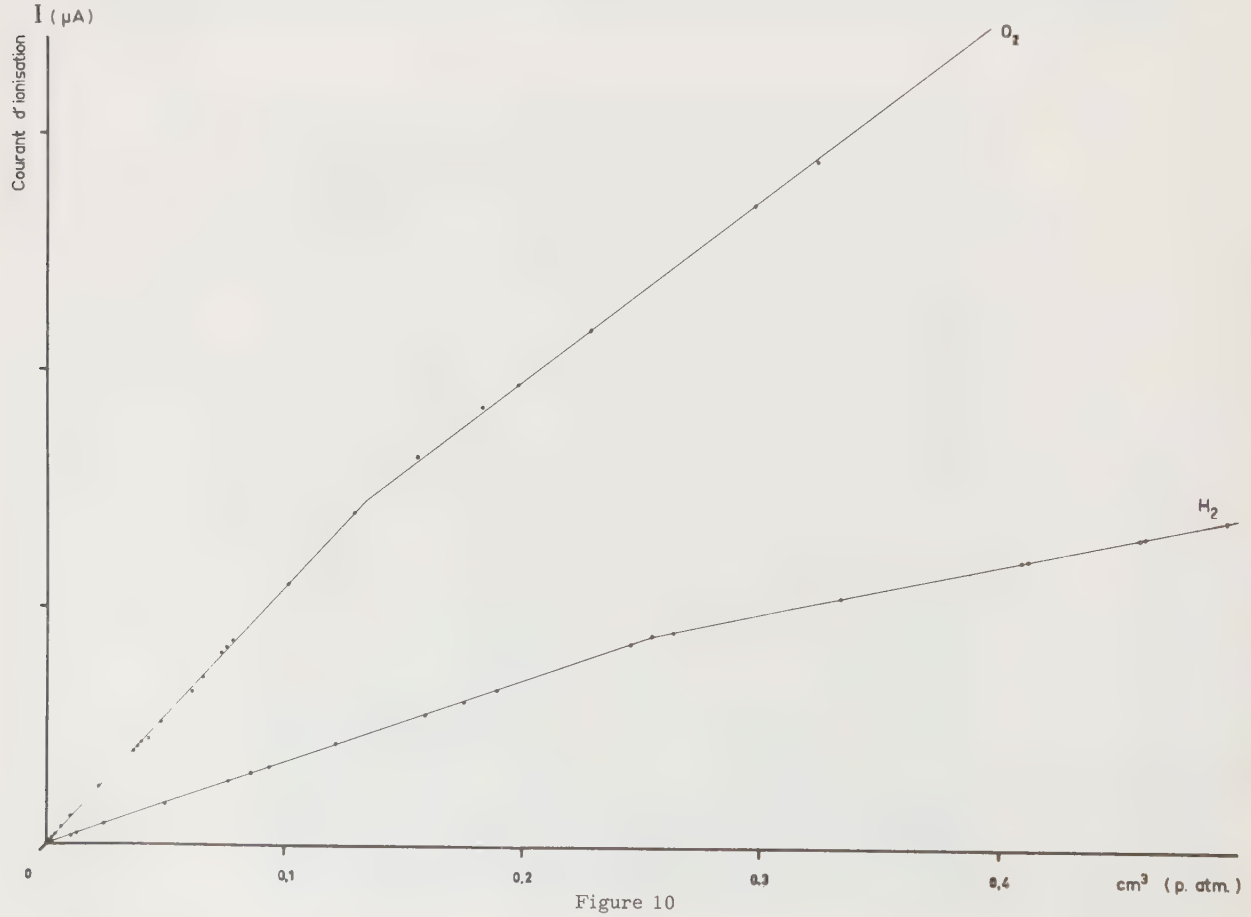


Figure 10

ticulier, à pression égale il est trois fois plus grand pour l'oxygène que pour l'hydrogène. On étalonne l'appareil avec de l'oxygène pur et avec de l'hydrogène purifié par passage dans le four à palladium.

Les courbes d'étalonnage sont représentées sur la figure 10. Les volumes de gaz sont mesurés à la jauge Mc Leod elle-même étalonnée directement en volume à la pression atmosphérique grâce à un dispositif comprenant un volume-étalon et un manomètre.

L'alphamètre doit être protégé par un piège à azote liquide pour éviter toute trace de vapeur d'eau ou de mercure. Le fonctionnement et l'étalonnage de l'appareil ont été vérifiés à plusieurs reprises de diverses façons. On a mesuré le volume et les proportions de gaz dégagés par électrolyse d'une solution acide dégazée. D'autre part, on a irradié aux rayons γ une solution de sulfate ferreux en absence d'air et vérifié que l'hydrogène recueilli est équivalent au sulfate ferrique formé.

CHAPITRE II

ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR LES IONS PLUTONIUM EN SOLUTIONS ACIDES

PEROXYDES DE PLUTONIUM

Plusieurs auteurs ont étudié l'action de l'eau oxygénée sur les solutions de plutonium et un nombre important de renseignements ont été obtenus. Malheureusement ces résultats sont souvent fragmentaires, parfois difficiles à concilier.

Par suite de la formation d'eau oxygénée par les rayonnements ionisants, il a paru nécessaire d'examiner les données actuellement publiées puis d'entreprendre certaines expériences supplémentaires pour mieux comprendre les résultats obtenus au cours de l'étude de l'action des rayons gamma et surtout des rayons alpha. On peut dire, d'une manière très succincte, que les ions plutonyle sont réduits par H_2O_2 en ions de la valence V quelle que soit la nature de l'acide. Le comportement ultérieur de la valence V et des valences IV et III formés est très complexe et dépend de la nature de l'anion et de l'acidité. Des équilibres s'établissent entre ces trois états de valence et deux formes solubles de peroxydes de plutonium à la valence IV. Un troisième peroxyde insoluble peut se former lorsque la concentration en H_2O_2 est élevée et même l'existence d'un peroxyde de la valence V n'est pas exclue. Enfin, la dégradation des complexes peroxydes solubles conduit quelquefois à la formation de polymères de plutonium de la valence IV.

I - REDUCTION DES IONS PLUTONYLE PAR L'EAU OXYGENEE -

Au cours d'une étude spectrophotométrique très élaborée, Connick (1) a montré qu'en solution HCl 0, 5N, six entités différentes apparaissent au cours de la réduction lente de Pu VI ($2,96.10^{-3}$M) par H_2O_2 ($3,56.10^{-3}$M). La formation de Pu V constitue le premier stade de la réaction, la vitesse de réoxydation de Pu V en Pu VI par H_2O_2 étant au moins dix fois plus faible que celle de la réduction. Connick a montré ensuite que la réduction du plutonium pentavalent par H_2O_2 est lente devant les vitesses de dismutation de Pu V en Pu IV et Pu VI et de Pu IV en Pu III et Pu V. Un équilibre est alors atteint :

$$PuO_2^{++} + Pu^{3+} \rightleftharpoons PuO_2^{+} + Pu^{4+}$$

Mais deux entités nouvelles apparaissent, qui sont des peroxydes dont l'existence a été prouvée pour la première fois par Cunningham et Werner (5). On examinera plus loin les conditions précises de leur formation à partir de Pu IV. Connick a d'abord observé l'apparition d'un complexe brun puis celle d'un rouge. Ils disparaissent ensuite lentement quand les concentrations en H_2O_2 et en Pu IV diminuent, et que Pu III se forme.

Le nombre de molécules d'eau oxygénée disparues au cours de toutes ces réactions est plus important que le nombre d'équivalents réduits, ce qui indique une certaine décomposition catalytique. La réaction dure plusieurs dizaines d'heures.

D'après Hamaker (21), lorsque le plutonium est à l'état de traces, l'action de l'eau oxygénée semble différente. Il se forme, en effet, un composé qui n'est pas entraîné par précipitation au fluorure de lanthane. Il ne peut s'agir ni des ions de valence III ni des peroxydes précédemment mentionnés qui sont entraînés. C'est peut-être un complexe peroxydé de Pu V ou Pu VI, mais aucune expérience nouvelle n'est venue confirmer cette hypothèse.

Manion et Kraus (22) ont trouvé qu'en solution très diluée d'acide perchlorique (pH = 3) l'eau oxygénée réduit Pu VI en Pu V exclusivement. Au bout de deux jours, ils observent toutefois un précipité qui est probablement le peroxyde de la valence IV.

Nous avons repris les études sur la réduction des ions plutonyle en milieux perchlorique et sulfurique dans des conditions voisines de celles qui correspondent aux irradiations.

a) Dans les solutions perchloriques 0, 5 N, la réaction est relativement lente et la vitesse dépend beaucoup de la concentration en eau oxygénée.

Les spectres de la figure 11 montrent l'effet produit sur une solution $5,7.10^{-3}$M de Pu VI par une concentration 10^{-2}M en H_2O_2. Quelques heures après l'addition d'eau oxygénée, on observe l'apparition de la valence V ; après 20 heures, on décèle les bandes d'absorption caractéristiques des ions de valence IV et enfin, après une période de 50 heures, le plutonium est totalement réduit à la valence III.

Si la concentration en H_2O_2 est seulement de 10^{-3}M, l'apparition de Pu IV est beaucoup plus lente et au bout de 50 heures Pu III n'est pas encore formé. Au contraire, avec des solutions de 2.10^{-2}M et 4.10^{-2}M en H_2O_2, le mélange devient immédiatement rougeâtre (peroxyde soluble), puis un précipité vert de peroxyde insoluble apparaît.

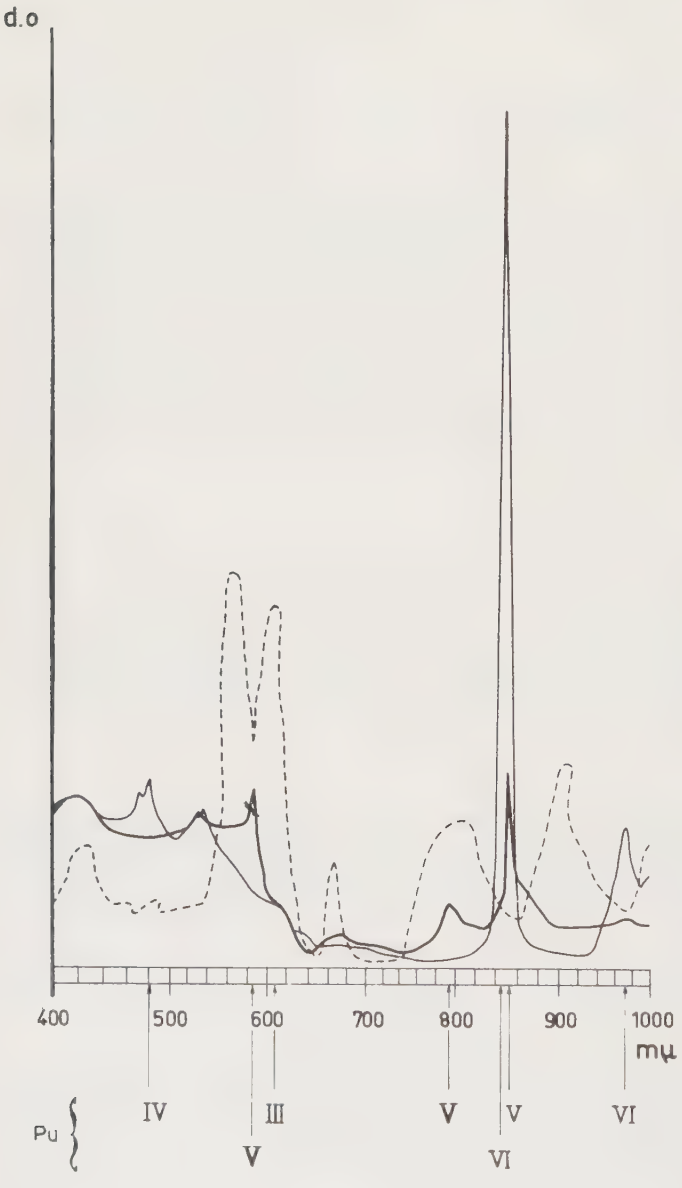


Figure 11 - Pu VI $5,7\ 10^{-3}$M ; $HClO_4$ 0, 5 M ; H_2O_2 10^{-2}M.

——— 1 à 3 minutes après addition H_2O_2
——— 2 heures -
- - - - - - 50 heures

b) Dans les solutions d'acide sulfurique, la réduction de Pu VI par H_2O_2 n'avait pas été étudiée jusqu'à présent. Les expériences qui vont être décrites montrent que, dans ce milieu également, la réaction a lieu plus ou moins lentement selon les conditions d'acidité et de concentration de HSO_4^-, H_2O_2 et Pu VI.

Pour des concentrations de Pu VI et H_2O_2 égales à 10^{-3}M dans H_2SO_4 0, 2 N les ions plutonyle sont lentement réduits en Pu V. Le temps de demi-réaction est de 1, 5 heures (fig. 12). Pendant 3 heures, Pu IV n'apparaît pas et c'est sans doute la dismutation ultérieure de Pu V qui conduit à Pu IV. On constate donc, comme dans les expériences relatées par Connick pour les solutions d'acide chlorhydrique, que les ions de valence V sont relativement stables. Par contre, la réduction en milieu sulfurique s'arrête à la valence IV qui est beaucoup plus stable qu'en milieu chlorhydrique.

En augmentant la concentration en H_2SO_4, la réaction de réduction est de plus en plus lente. Pour 0, 5N, la vitesse de dismutation de Pu V, toujours plus faible que la vitesse de réduction de Pu VI à Pu V, permet d'observer le plutonium pentavalent avant sa transformation définitive en Pu IV. Pour H_2SO_4 3N, et également pour des concentrations 10^{-3}M en Pu VI et H_2O_2, aucune réduction n'est observable.

Le deuxième facteur qui influence la vitesse de réduction est la concentration en H_2O_2. Avec de l'eau oxygénée 10^{-2}M on a fait à nouveau des expériences pour chacune des concentrations en H_2SO_4 indiquées précédemment. La réduction en Pu V est plus rapide dans tous les cas et la réaction devient mesurable en solution H_2SO_4 3N.

Enfin, pour H_2O_2 10^{-3}M nous avons maintenu constante l'acidité à 0, 2 N pour des concentrations en anions HSO_4^- croissantes. On observe un double effet. D'une part, la réaction de passage de Pu VI à Pu V est plus lente ; le temps de demi-réaction est de 5, 5 heures au lieu de 1, 5 heures. D'autre part, l'apparition des ions de valence IV n'est pas observée, même après plusieurs jours. Il semble que les ions sulfate empêchent la dismutation ultérieure de Pu V. Cette observation est importante, car elle montre combien il est nécessaire de mesurer à la fois la disparition de Pu VI et la for-

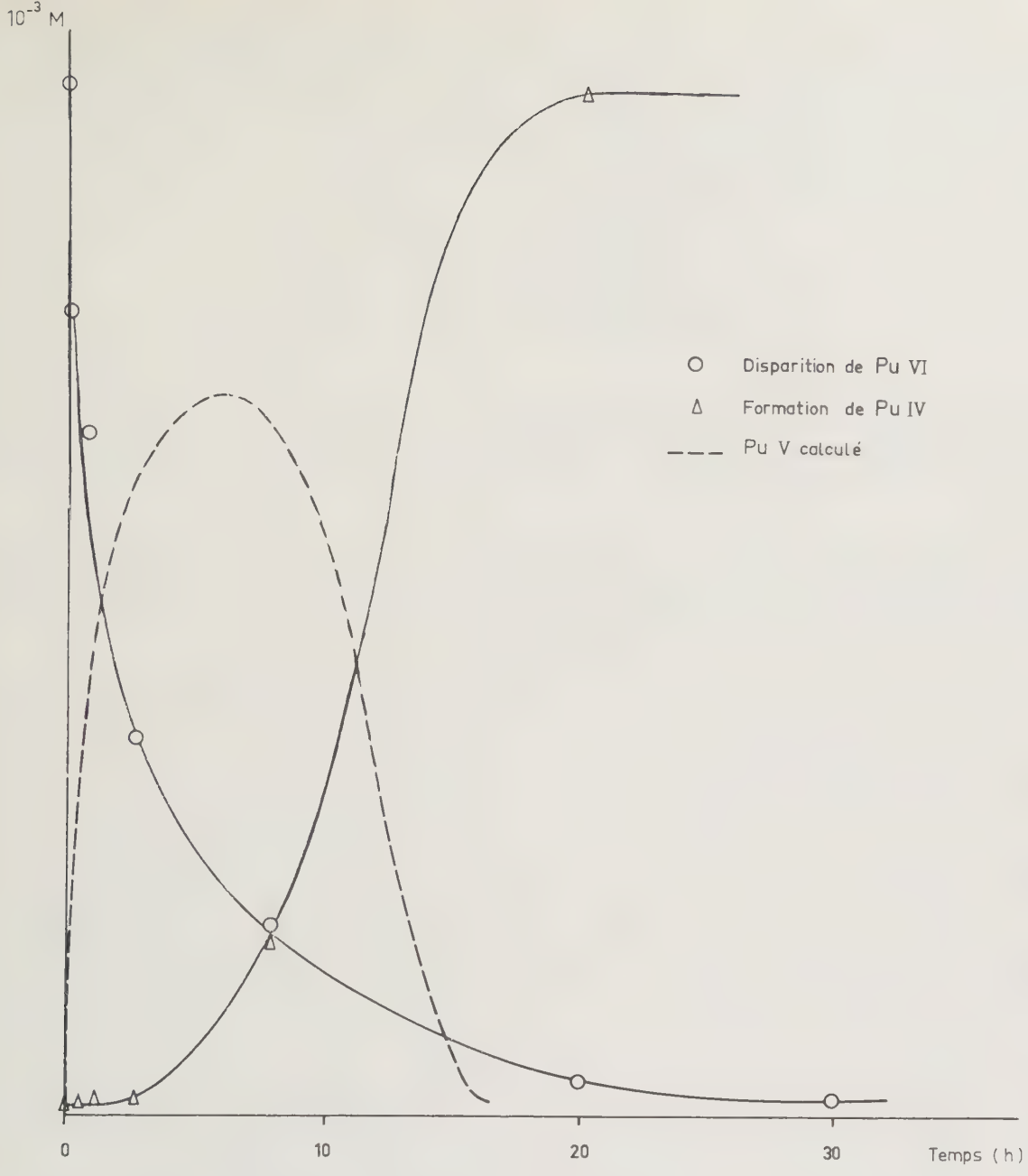


Figure 12 - Action de H_2O_2 (10^{-3}M) sur Pu VI (10^{-3}M) en milieu sulfurique 0, 2 N.

mation de Pu IV. Dans ce cas particulier, la détermination de la vitesse de réduction par la seule mesure de l'apparition de Pu IV serait évidemment erronée.

II - ACTION DE L'EAU OXYGENEE SUR LES SOLUTIONS DE PLUTONIUM TETRAVALENT - FORMATION DE PEROXYDES -

Les ions Pu^{4+} forment des complexes avec une grande facilité.

Si, à une solution de plutonium à la valence IV, on ajoute une solution diluée d'eau oxygénée, on observe une modification importante du spectre d'absorption sans changement de valence. Avec une concentration plus importante en H_2O_2 (4.10^{-3}M), égale à celle de Pu IV, on obtient en milieu HCl 0, 5 N un composé brun. Le pic d'absorption caractéristique de Pu IV à 4 700 Å est alors déplacé à 4 950 Å et une

absorption importante est observée en dessous de 5 200 Å. Si la concentration en H_2O_2 est encore plus élevée, un deuxième composé de couleur rouge est formé et le maximum d'absorption est déplacé à 5 100 Å. Connick et Mc Vey (23) ont étudié les divers équilibres entre Pu IV et le complexe brun, et entre le complexe brun et le complexe rouge. Ils ont montré que ces deux complexes étaient des peroxydes de la forme $(Pu - OO - Pu - OH)^{5+}$ pour le premier et, pour le second, $(Pu\begin{matrix}<^{OO}\\<_{OO}\end{matrix}Pu)^{4+}$. Les déterminations récentes (27) des constantes d'équilibre donnent :

$$K_1 = \frac{(Pu\ OO\ Pu)\ brun}{(Pu^{4+})^2\ (H_2O_2)} = 8,8.10^6$$

$$K_2 = \frac{(complexe\ rouge)}{(complexe\ brun)\ (H_2O_2)} = 6,3.10^8$$

L'instabilité de ces deux formes de peroxyde a été mesurée par Connick et Mc Vey en solution chlorhydrique.

Les expériences que nous avons faites en solution d'acide sulfurique montrent également l'apparition de ces complexes peroxydés qui absorbent beaucoup plus que les ions Pu IV aux longueurs d'ondes inférieures à 5 200 Å. Mais on n'observe pas en présence d'ions HSO_4^- le déplacement du maximum visible en milieu chlorhydrique, le seul effet du peroxyde étant l'augmentation du coefficient d'extinction à 4 800 Å.

De même, en solution d'acide nitrique N, nous avons préparé le peroxyde rouge en ajoutant une solution 2.10^{-2}M en H_2O_2. Mais il est, comme dans les autres milieux, relativement instable et 3 heures après le mélange on constate l'apparition de Pu III. En 20 heures, le peroxyde a entièrement disparu et tout le plutonium est réduit à la valence III comme l'indiquent les spectres de la figure 13.

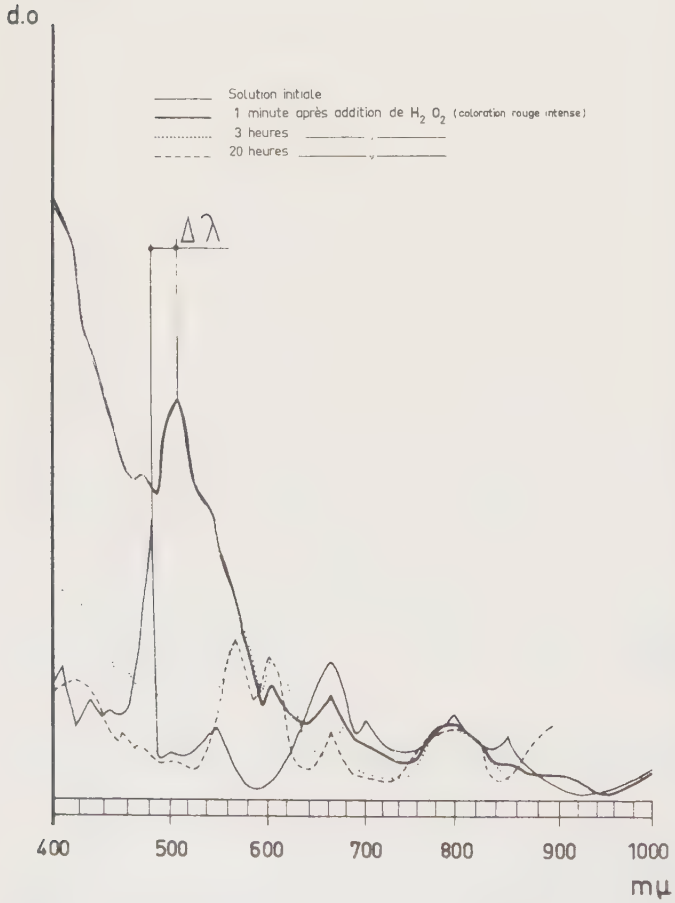


Figure 13 - Action de H_2O_2 (2.10^{-2}M) sur solution nitrique normale de Pu IV (5.10^{-3}M).

Au cours de ces essais, on a observé que le peroxyde, en se dégradant, conduisait dans certains cas à des formes polymérisées de Pu IV pour lesquelles le spectre d'absorption est entièrement modifié. L'existence d'agrégats polymères de plutonium à la valence IV a été signalée plus particulièrement par Kraus (25). La bande d'absorption de Pu IV à 4 700 Å disparait et le coefficient d'extinction à 4 000 Å devient égal à 180 au lieu de 30. Kraus signale des maxima à 5 100, 5 790, 6 180, 7 360 et 8 170 Å. Les solutions des polymères peuvent être obtenues soit par dissolution de l'hydroxyde $Pu(OH)_4$ dans les acides dilués, soit en versant une solution acide dans l'eau, soit encore par dégradation du peroxyde. La polymérisation est irréversible et se ferait par l'intermédiaire de ponts oxygène. Nous avons observé l'apparition de cette forme dans un grand nombre d'expériences à pH voisin de 1, tant en solutions d'acide sulfurique que d'acide perchlorique (fig. 14), soit par action de l'eau oxygénée, soit par réduction des ions plutonyle par les rayons gamma ou alpha. Cela a pour effet d'augmenter l'absorption à toutes les longueurs d'onde du spectre et rend quelquefois les mesures de densité optique délicates et imprécises. En particulier, la congélation des solutions de faible acidité contenant Pu IV semble favoriser la formation de polymères. Ainsi, pour recueillir les gaz formés par le rayonnement, on congèle dans l'azote liquide les solutions irradiées, afin d'éviter une modification de la concentration. Le tracé des spectres d'absorption de ces solutions réchauffées révèle la formation de polymères plus fréquemment que pour les solutions n'ayant pas subi ce traitement.

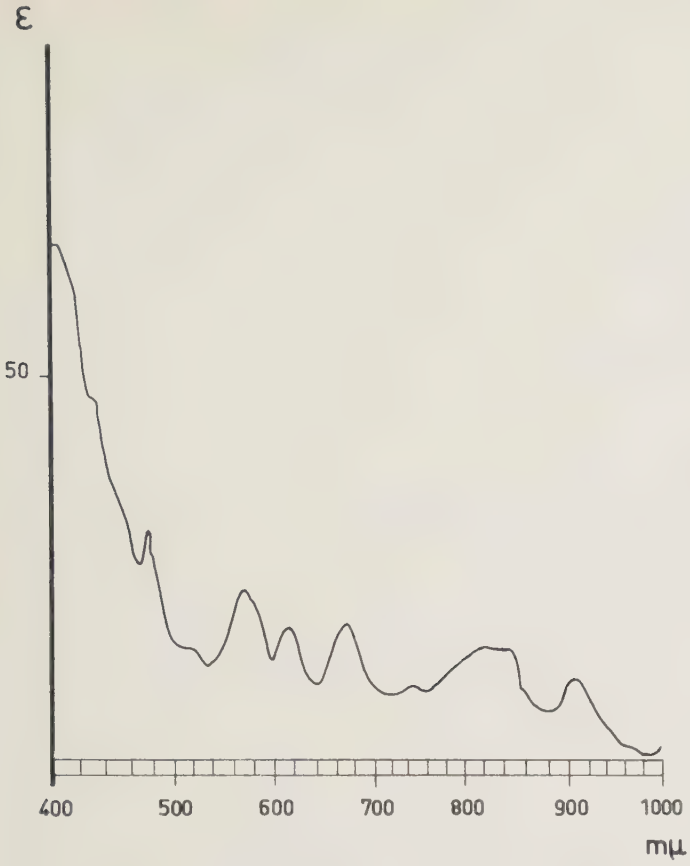


Figure 14 - Spectre d'absorption du Pu (IV) partiellement polymérisé en milieu perchlorique 0, 5 N

Précipité de peroxyde de plutonium.

Outre les deux complexes brun et rouge, un troisième peroxyde de plutonium de la valence IV se forme à partir d'une forte concentration en eau oxygénée. Ce composé est très insoluble et conduit à un précipité vert en solution d'acide chlorhydrique. Leary (6) a trouvé qu'il pouvait se présenter sous deux formes cristallines, l'une cubique à faces centrées, où l'on trouve 3 atomes d'oxygène par atome de plutonium, l'autre hexagonale qui correspond à 3, 33 atomes d'oxygène par atome de plutonium. L'instabilité de ce peroxyde a été soulignée par Hamaker et Koch (27).

III - ACTION DE L'EAU OXYGENEE SUR LES IONS DU PLUTONIUM DE VALENCE III -

Connick et Mc Vey (1) ont trouvé qu'en solution d'acide chlorhydrique 0, 5 N la vitesse d'oxydation, par l'eau oxygénée, de Pu III en Pu IV était plus lente que celle de la réduction, par le même réactif, de Pu IV en Pu III. A l'équilibre, la proportion des ions restés à la valence IV est donc faible devant celle des ions trivalents.

Kroner et Koshland (28) ont montré qu'en présence d'acide sulfurique 1 M, l'oxydation est par contre rapide et totale. Une solution 10^{-2}M en Pu III est oxydée en une minute par H_2O_2 0, 2 à 0, 5 M. L'action complexante des ions HSO_4^- sur Pu IV déplace complètement l'équilibre vers la valence IV.

Nous avons fait des essais à diverses acidités, avec une concentration de 10^{-3} M en H_2O_2 et de 10^{-3} M en Pu III. Lorsque la concentration en acide sulfurique varie de 0, 2 à 0, 8 N, la vitesse de l'oxydation reste la même, le temps de demi-réaction étant de 11 minutes environ.

En solution perchlorique 0, 5 et 3 N, l'eau oxygénée n'oxyde pas Pu III. En solution 0, 2 N l'oxydation est notable, bien que lente, et il se forme le polymère de Pu IV. On peut supposer que la formation irréversible de polymère aux faibles acidités permet de déplacer l'équilibre et d'observer une oxydation imprévue.

En présence d'acide nitrique, les expériences que nous avons effectuées sur un mélange de Pu III et Pu IV font apparaître principalement la formation du peroxyde vert lorsque la concentration en eau oxygénée est de 2.10^{-2}M.

En conclusion, les expériences que nous avons faites ont permis de confirmer et de préciser les points suivants concernant l'action de l'eau oxygénée sur les solutions d'ions du plutonium, pour des acidités inférieures à 3 N :

1°) L'eau oxygénée réduit les ions plutonyle en milieu acide, quel que soit l'anion. La réaction conduit aux ions de valence V. Elle n'est toutefois ni instantanée ni stoechiométrique. Les anions sulfate diminuent sa vitesse. La dismutation de Pu V entraîne ensuite la formation de Pu IV ; cette dismutation est ralentie par HSO_4^-.

2°) La formation de peroxydes de Pu IV a été confirmée en milieux nitrique, chlorhydrique et perchlorique. Nous l'avons constatée aussi dans les solutions d'acide sulfurique. La dégradation du peroxyde brun soluble entraîne, à faible acidité (H_2SO_4 0, 2 N), l'apparition irréversible de formes polymérisées de Pu IV dont on a pu caractériser le spectre d'absorption.

3°) Les ions Pu III sont oxydés en Pu IV par H_2O_2 en solutions d'acides sulfurique et nitrique. La réaction inverse (réduction de Pu IV en Pu III par H_2O_2) est nulle avec H_2SO_4 et faible pour HNO_3. En milieux perchlorique et chlorhydrique, elle l'emporte par contre sur l'oxydation. Avec $HClO_4$, il existe cependant une possibilité d'observer l'oxydation de Pu III en Pu IV, elle correspond aux faibles acidités pour lesquelles les ions tétravalents conduisent à une forme polymère qui rend la réaction irréversible.

CHAPITRE III

RESULTATS DE L'IRRADIATION AUX RAYONS GAMMA

I - SOLUTIONS SULFURIQUES -

a) Effet prolongé - Conditions de mesure de la réduction de Pu VI.

Dès les premières expériences, on a constaté que la disparition de PuO_2^{++} et l'apparition du plutonium IV pouvaient se prolonger après la fin de l'irradiation.

Cet effet varie en vitesse et en grandeur selon l'acidité et selon la concentration en sulfate de la solution. Il était difficile à mesurer de façon précise lors des premières irradiations car les conditions matérielles ne permettaient pas de faire les mesures immédiatement après la sortie des tubes du dispositif d'irradiation. On a constaté ensuite que la réduction se poursuit pour les irradiations tant en absence qu'en présence d'air. La vitesse de cet effet prolongé est plus lente lorsque la solution de H_2SO_4 est plus concentrée et on peut dire dès maintenant qu'il est comparable à l'action de l'eau oxygénée diluée sur les solutions de Pu VI.

On a remarqué également, aux pH élevés, que la valence IV n'apparaît pas en même temps que disparaît la valence VI et qu'après les irradiations de courte durée un deuxième type d'effet prolongé est observable ; il consiste en l'apparition de Pu IV et en la reformation de Pu VI ; ceci correspond à la dismutation connue du plutonium de valence V. Comme on ne peut mesurer la quantité de Pu V formée, en raison de sa très faible absorption dans le visible, il importe d'attendre la fin de cet effet pour pouvoir donner un rendement correct en nombres d'équivalents de plutonium réduit.

Ces deux effets existant déjà pendant l'irradiation conduisent à des résultats, au premier abord, assez difficiles à interpréter lorsqu'on examine les données mesurées immédiatement après l'irradiation. Au contraire, l'interprétation devient moins délicate si l'on attend le résultat global, effets prolongés compris.

Les expériences ont été conduites en présence et en absence d'air à diverses concentrations en acide sulfurique et en sels de plutonium.

Dans une étude préliminaire (29), nous avons constaté que le rendement de réduction maximal n'est obtenu qu'à partir d'une concentration de 2.10^{-3}M en Pu VI. En milieu sulfurique 0, 5 N, pour des mesures faites plusieurs heures après la fin de l'irradiation, la figure 15 indique la variation du rendement en fonction de la concentration en plutonium total. Les expériences ont donc été faites à des concentrations de plutonium supérieures à 2.10^{-3}M, ce qui permet de rendre G indépendant de la concentration.

Nous avons également montré (29) que la concentration en acide sulfurique avait une double influence : le rendement de réduction diminue lorsque la concentration des ions HSO_4^- augmente, alors que l'acidité croissante favorise la réduction.

Des expériences plus récentes ont permis de préciser que la valeur initiale de ce rendement commence par croître lorsque la concentration en acide sulfurique passe de 0, 2 à 0, 5 N ; elle reste sensiblement constante de 0, 5 à 0, 8 N, pour décroître ensuite jusqu'à des valeurs très faibles pour H_2SO_4 3 N. Cependant, pour cette dernière concentration en acide sulfurique, après une longue durée d'irradiation, la réaction s'accélère et le rendement instantané prend une valeur du même ordre de grandeur que celle obtenue dans les solutions moins acides. Cet effet particulier semble dû aux ions HSO_4^-, comme l'ont montré des expériences faites à acidité constante et à des concentrations en Na_2SO_4 croissantes.

b) Réduction de solutions 3.10^{-3}M en Pu VI et 0, 2 N en H_2SO_4.

On ne peut guère dépasser pH = 1 si l'on veut éviter tout risque d'hydrolyse du plutonium. C'est pourquoi les résultats ne sont très reproductibles que pour une concentration en H_2SO_4 supérieure à 0, 2 N.

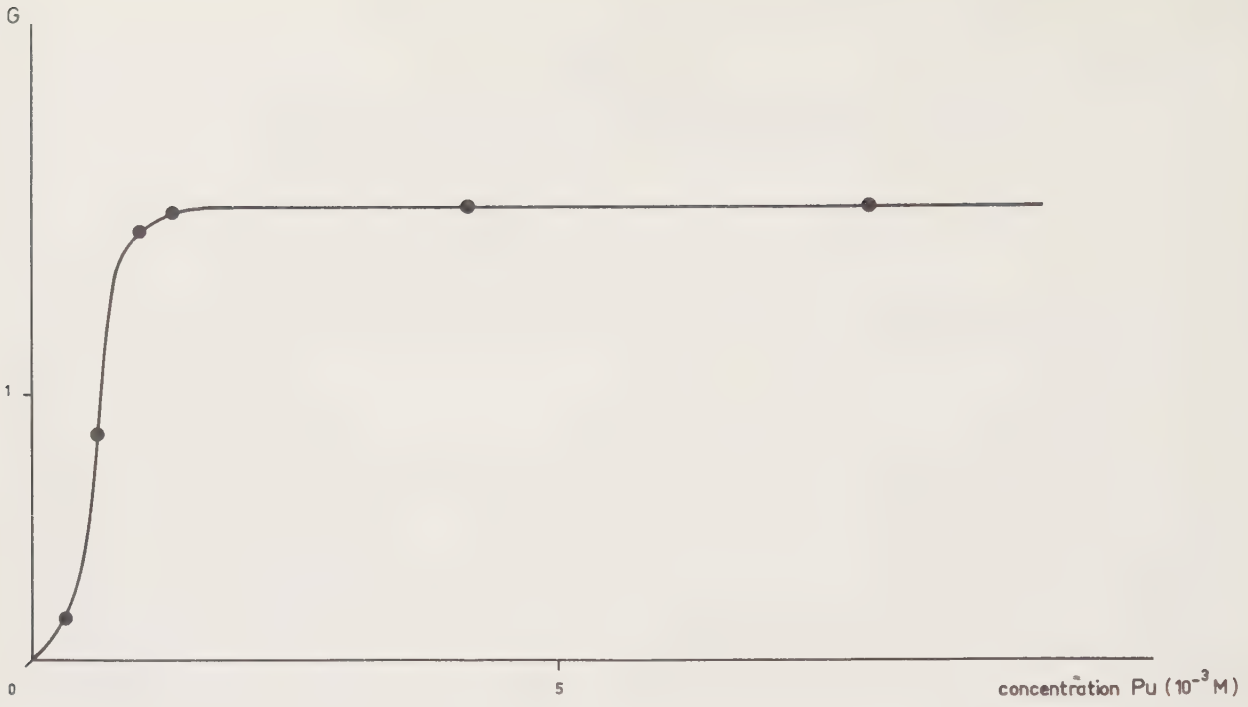


Figure 15

La figure 16 représente une expérience type menée avec une concentration initiale de $3,5.10^{-3}$ en Pu VI. L'effet prolongé est achevé en une trentaine d'heures. Nous verrons qu'il est plus lent pour des concentrations en H_2SO_4 plus élevées. Les points figurés sur la courbe ont été corrigés de l'auto-réduction. Celle-ci s'observe sur un témoin non irradié. Pour les points correspondant aux très fortes doses on ne peut appliquer la correction du témoin non irradié aux rayons γ car la concentration en Pu VI restant est très faible et la vitesse de l'auto-réduction devient plus lente. L'écart est pratiquement négligeable, comme on peut le voir sur la figure 17 où sont portés les points obtenus sans correction d'auto-réduction.

Les rendements de formation de Pu IV et de réduction de Pu VI sont égaux à 1,2, soit 2,4 équivalents par 100 eV, effet prolongé compris.

Lorsque la dose absorbée est élevée et, par conséquent, la durée d'irradiation longue, la réaction qui conduit à cet effet se produit presque entièrement pendant l'irradiation, et il n'y a aucune différence appréciable entre les mesures immédiates de plutonium IV et celles faites plusieurs jours après.

L'examen des points obtenus immédiatement après l'irradiation est également intéressant pour les doses faibles (jusqu'à 20.10^{18} eV/cm^3). Il fait apparaître, en effet, un rendement de disparition de Pu VI de $G = 0,8 \pm 0,1$ alors que Pu IV n'apparaît pas ; on peut penser que durant ces quelques heures, Pu V formé à partir de Pu VI n'a pas le temps d'être dismuté en VI et IV, et que le rendement indiqué correspond à 0,8 équivalent, la réduction s'arrêtant à l'état de valence V.

En absence d'air on obtient des résultats identiques et le rendement en hydrogène est de $0,4 \pm 0,05$. Si l'on fait l'analyse de gaz immédiatement après l'irradiation, on obtient un rendement en oxygène pratiquement nul ou très faible. En attendant suffisamment pour que l'effet prolongé soit terminé, on trouve un rendement en O_2 voisin de 0,8.

c) Réduction de solutions 3.10^{-3} M en Pu VI et 0,5 N en H_2SO_4.

La figure 18 représente les résultats obtenus en présence d'air avec une concentration initiale en plutonium de $3,3.10^{-3}$ M ; le nombre moyen initial d'oxydation est de 5,89, ce qui correspond à 5 % de Pu IV et à 190.10^{16} ions Pu VI par cm^3. L'intensité de dose étant de 3.10^{18} eV/cm^3 par heure, la réduction presque totale de Pu VI est obtenue en 25 heures environ. L'effet prolongé étant de plusieurs jours, les résultats ont été corrigés pour l'auto-réduction par les rayons α du plutonium.

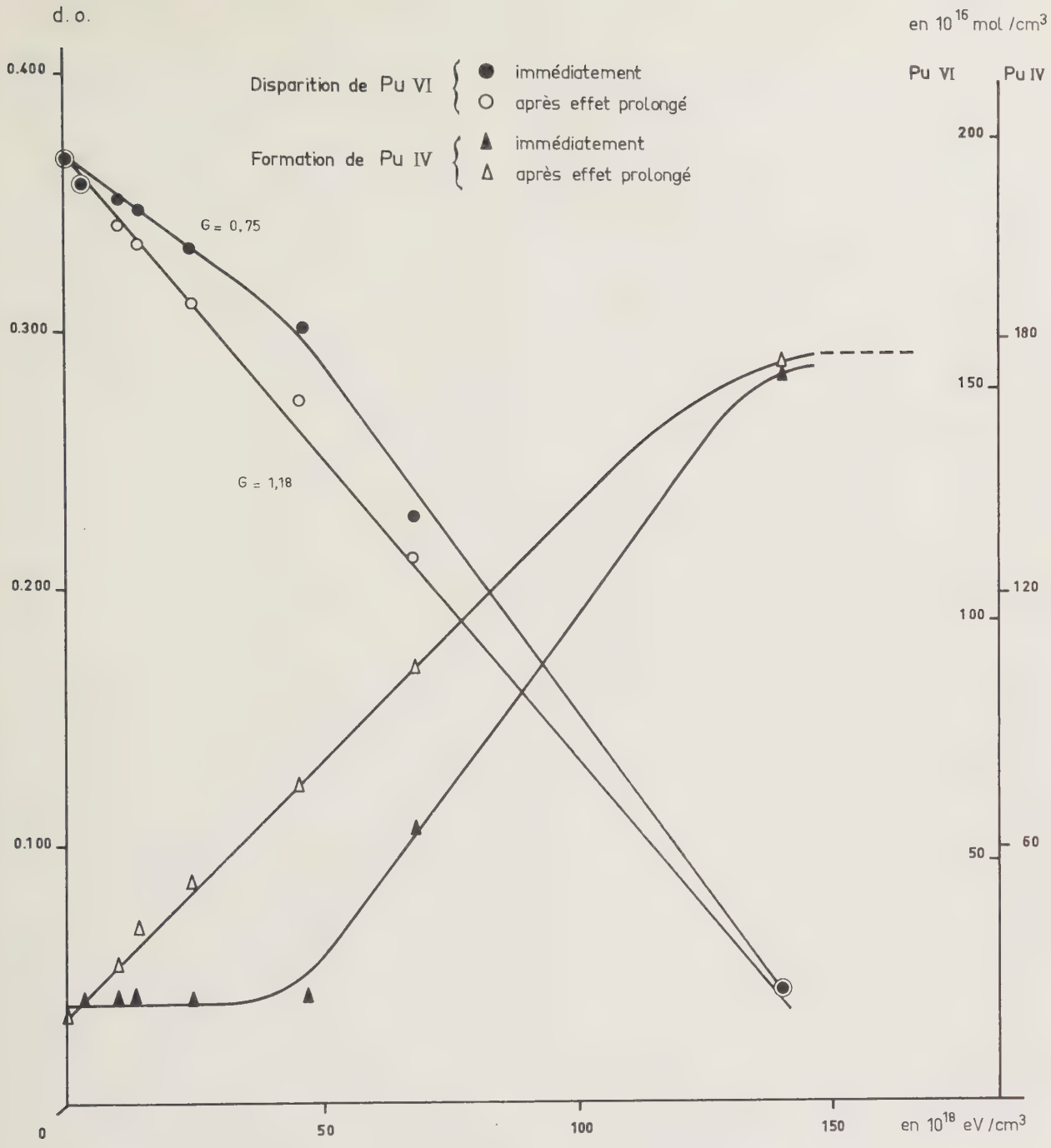


Figure 16 - Réduction Pu VI par rayons γ - (H_2SO_4 0,22 N).

On peut remarquer que le rendement, effet prolongé compris, garde une valeur constante égale à 2,35 ± 0,15. La formation de Pu IV a lieu avec un rendement G = 2,5 ± 0,1. Toutefois, si on fait les mesures immédiatement, Pu IV n'apparaît pas pour les doses inférieures à 10^{19} eV/cm^3 (de 3 à 4 h), probablement parce que Pu V ne se dismute pas assez rapidement.

En absence d'air, on obtient des résultats pratiquement identiques. Après l'irradiation on ouvre le tube scellé et la mesure se fait à l'air après transvasement dans une cuve de spectrophotomètre. Le changement de récipient rend les mesures sur l'effet prolongé un peu moins reproductibles que celles faites pour les irradiations en présence d'air.

L'analyse de gaz a permis de trouver un rendement de 0,4 pour $G(H_2)$. Celui de l'oxygène dépend de la dose absorbée et du moment où l'on fait l'analyse après l'irradiation. Pour les irradiations de courte

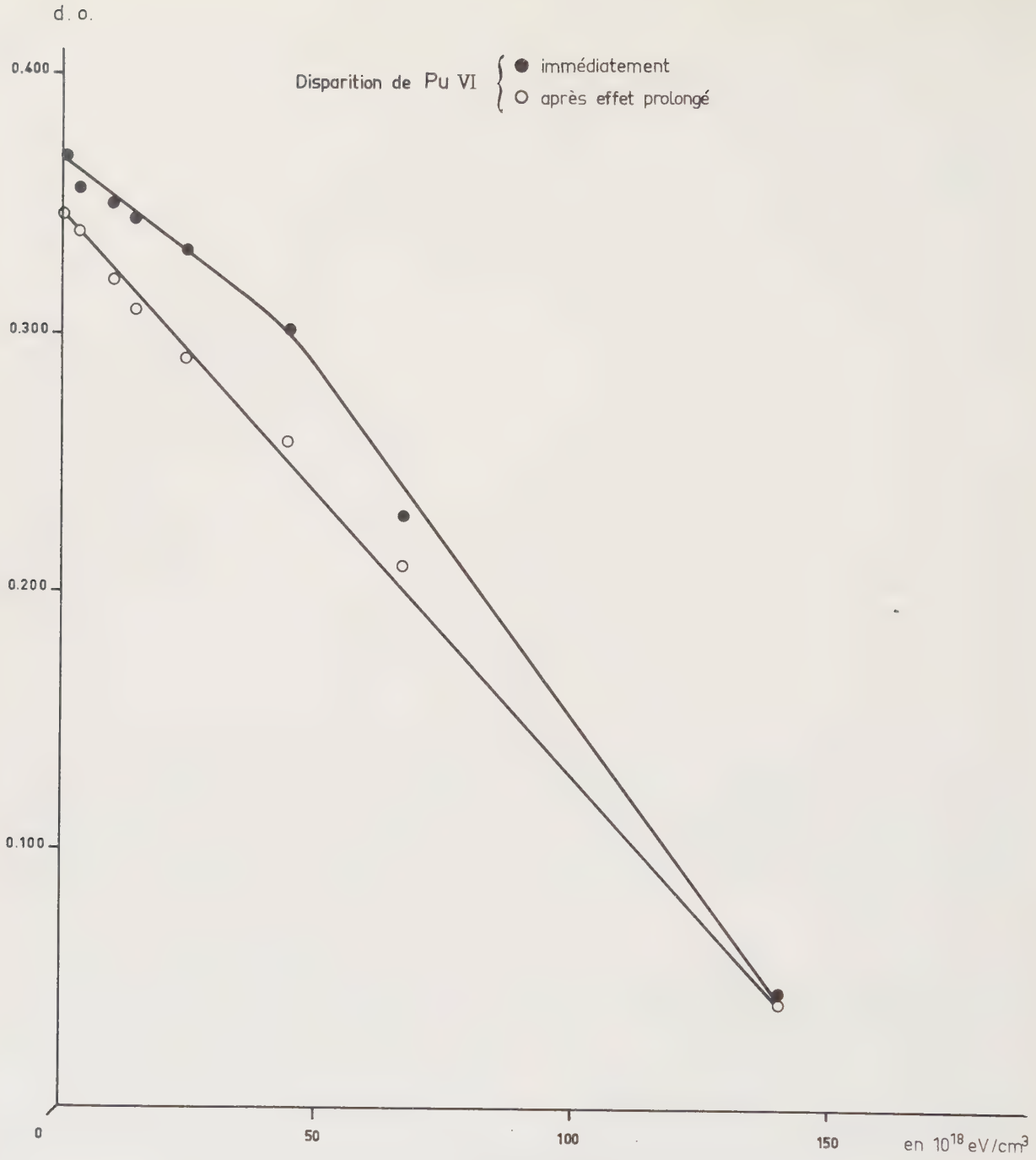


Figure 17 - Réduction Pu VI sans correction d'auto-réduction (H_2SO_4 0, 22 N).

durée, $G(O_2)$ est très faible si la mesure est faite immédiatement. Pour faire une analyse correcte, on doit attendre pendant plusieurs jours la fin de l'effet prolongé ; de plus, une correction de libération d'oxygène par l'action des rayons α du plutonium est nécessaire, de sorte que le rendement dû aux rayons γ est difficile à déterminer.

d) Réduction de solutions 0, 8 N en H_2SO_4.

La figure 19 montre que l'augmentation de la concentration en H_2SO_4 a pour effet principal d'augmenter l'importance de l'effet prolongé sans que le rendement final de réduction en soit affecté. On trouve des valeurs de 2, 40 et de 2, 35 pour G(Pu IV) et G(-Pu VI). La période d'induction pour l'apparition de Pu IV est plus courte qu'en 0, 5 N, ce qui est conforme à l'idée d'une dismutation de Pu V d'autant plus rapide que l'acidité est plus grande. Si l'on irradie une solution analogue, mais dont la concentration initiale en

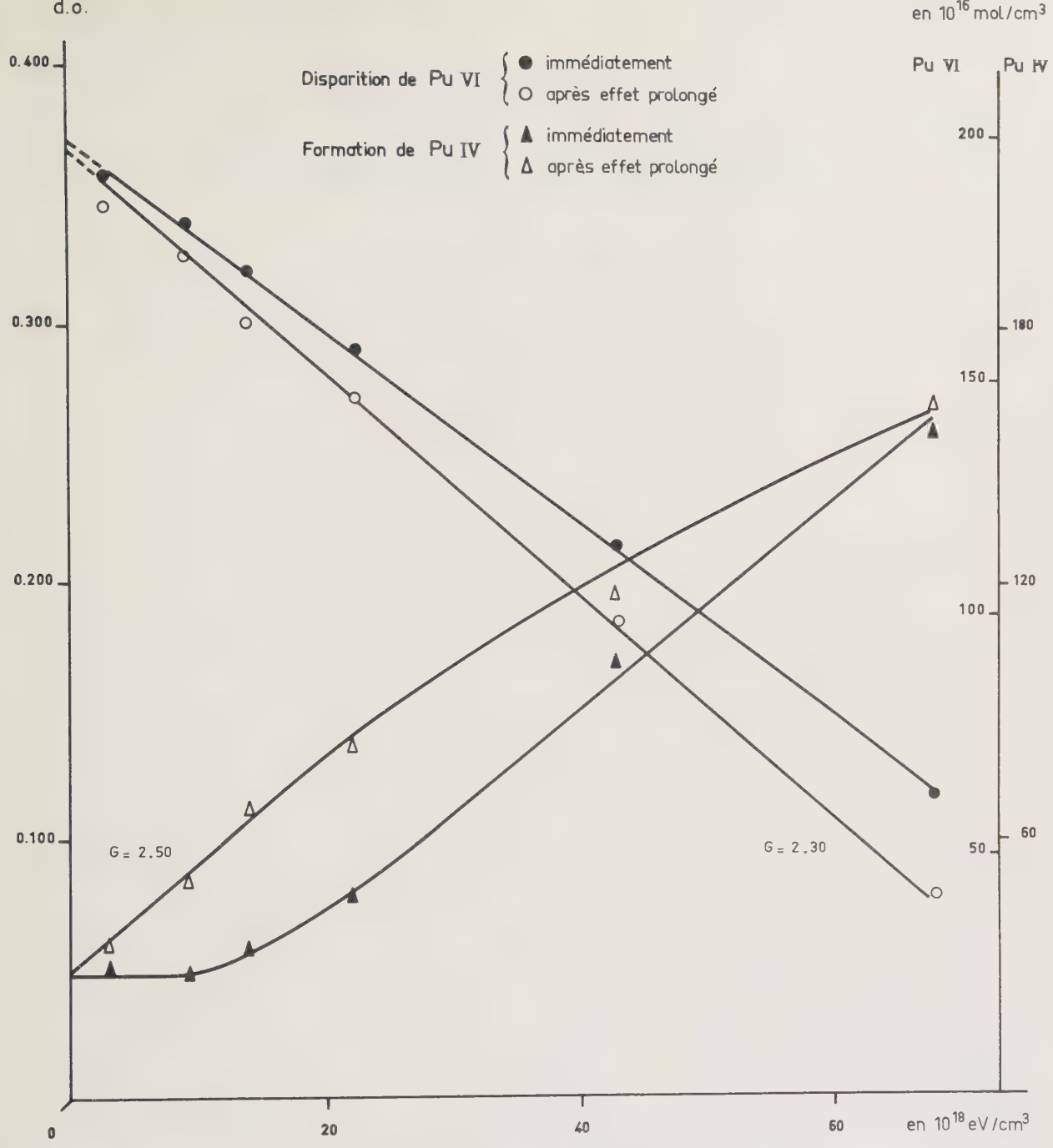


Figure 18 - Réduction Pu VI (H_2SO_4 0, 5 N).

Pu IV est plus importante, le rendement devient légèrement plus faible. Par exemple, pour un nombre d'oxydation moyen de 5, soit 50 % de Pu IV dans une solution 3.10^{-3}M en Pu total, le rendement de réduction de Pu VI est de 2, 0 au lieu de 2, 4 (fig. 20).

Les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes en présence et en absence d'air comme on peut le voir en comparant les figures 19 et 21.

e) Solutions 3 N en H_2SO_4.

Lorsqu'on augmente encore la concentration en H_2SO_4, le rendement de réduction baisse à nouveau et, pour les solutions 3 N, il ne dépasse pas initialement la valeur 0, 4 (fig. 22). Pour une dose absorbée supérieure à 60.10^{18}eV/cm^3, le rendement de réduction augmente brusquement pour prendre une valeur de l'ordre de 2, 5 à 3, au moins égale au rendement en solution 0, 8 N.

II - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS EN MILIEU SULFURIQUE -

a) Généralités.

Après le passage du rayonnement dans l'eau, la répartition des ions formés n'est pas homogène, en particulier le long des rayons delta qui constituent des grappes d'ions. Ceci donne lieu à la formation de radicaux libres non répartis uniformément dans la solution. Il en résulte que les réactions entre ces radicaux ne sont pas entièrement régies par les lois d'états stationnaires habituelles et l'on a admis de distinguer des zones particulières où les concentrations en radicaux sont grandes, ce qui favorise les combinaisons :

$$OH + OH \longrightarrow H_2O_2 \quad \text{et} \quad H + H \longrightarrow H_2$$

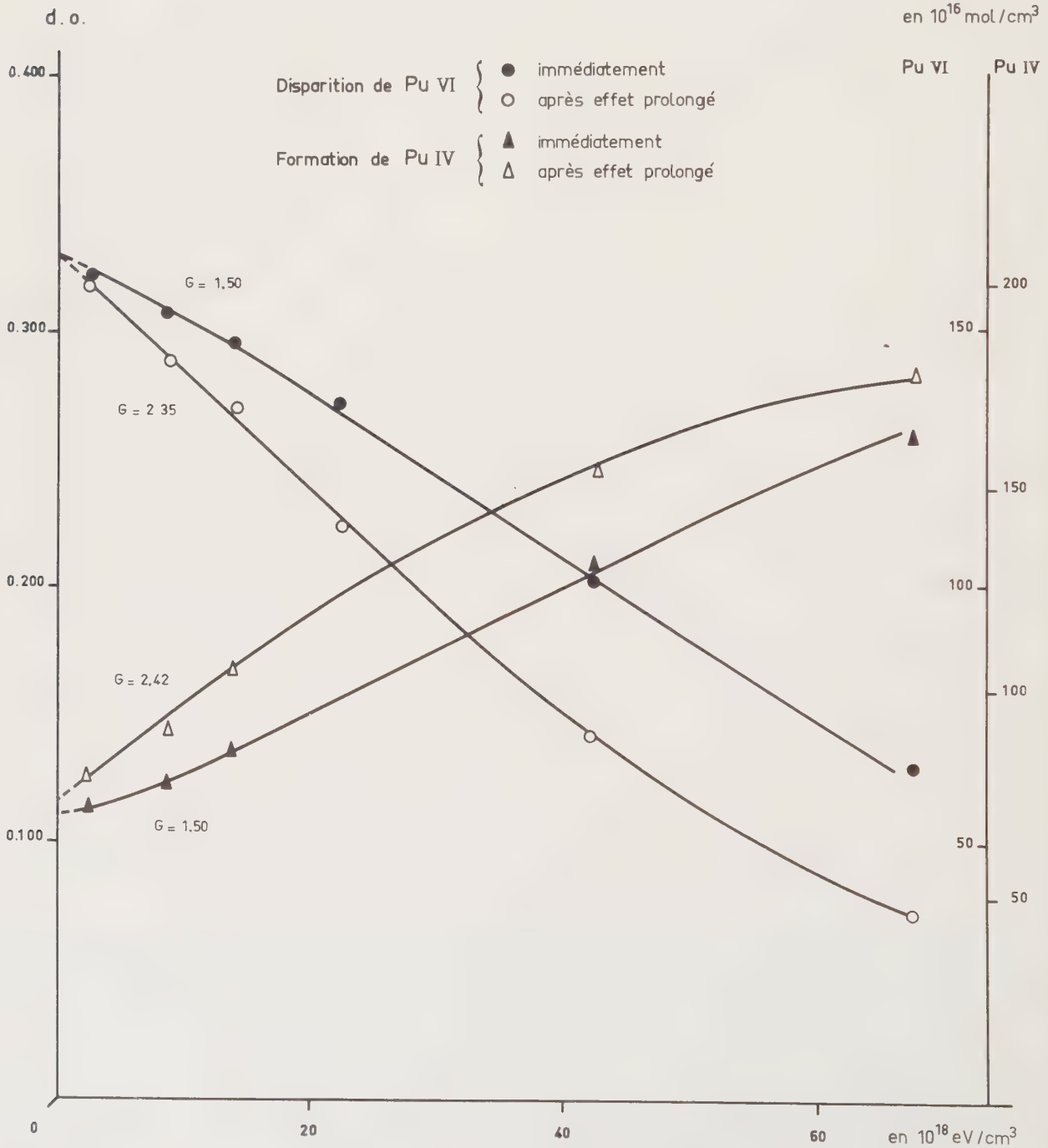


Figure 19 - Réduction Pu VI (H_2SO_4 0, 8 N).

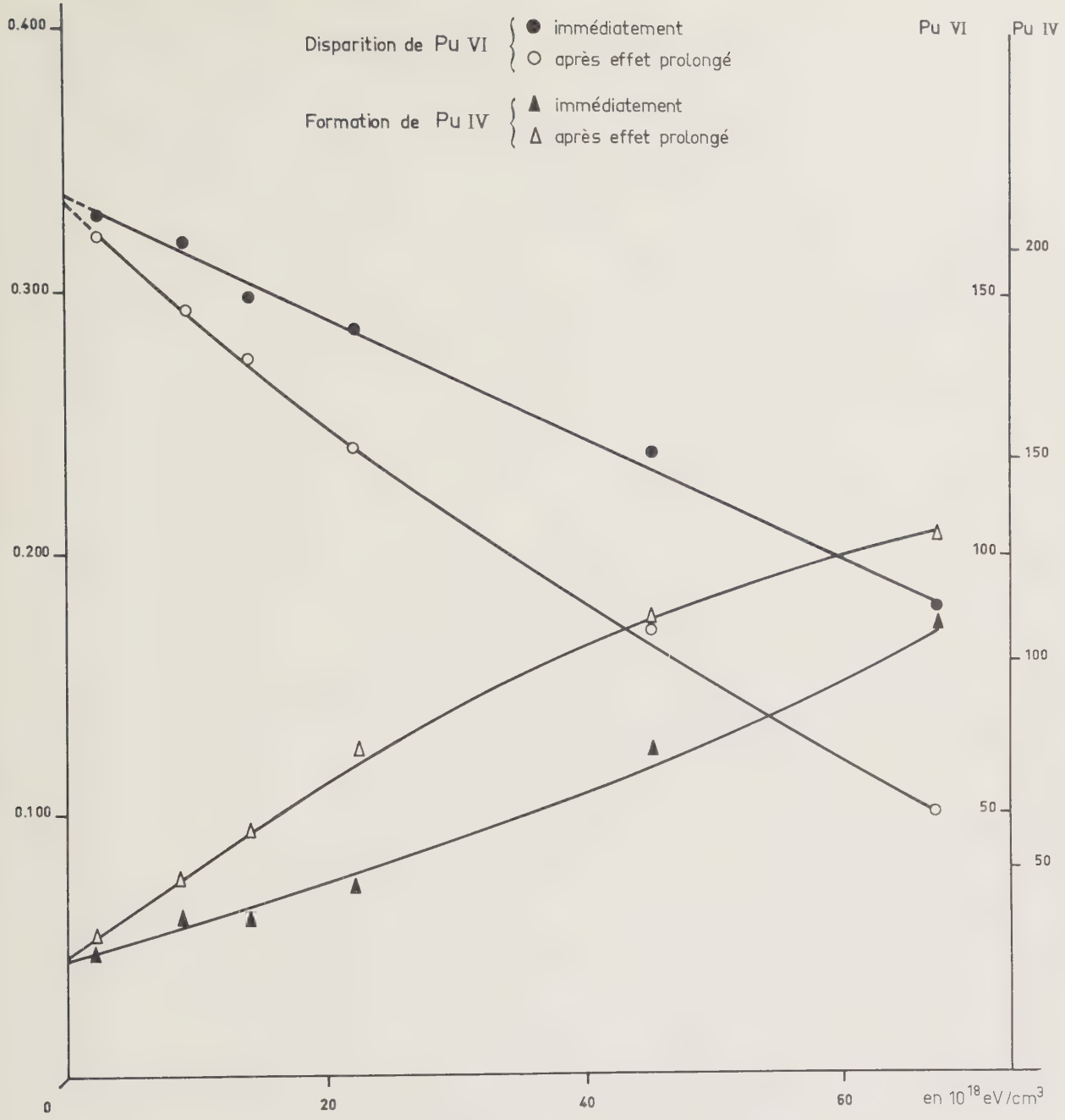


Figure 20 - Réduction Pu VI (H_2SO_4 0, 8 N) avec 50 % Pu IV.

On a pris l'habitude de désigner par G_{H_2} et $G_{H_2O_2}$ les rendements de ces réactions exprimées en nombre de molécules formées par 100 eV, G_H et G_{OH} représentent les rendements des radicaux qui ont échappé dans les grappes aux combinaisons, et diffusé. Lorsqu'on irradie en présence d'air, l'hydrogène atomique réagit très rapidement avec l'oxygène pour conduire au radical HO_2 dont les effets dans certains cas peuvent être très différents de ceux de l'hydrogène atomique.

On admet donc en résumé que la décomposition de l'eau par les rayons γ correspond à la formation d'hydrogène atomique, d'hydrogène moléculaire, de radicaux oxhydrile et d'eau oxygénée avec des rendements bien définis :

$$G_{-H_2O} = G_H + 2\,G_{H_2} = G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2}$$

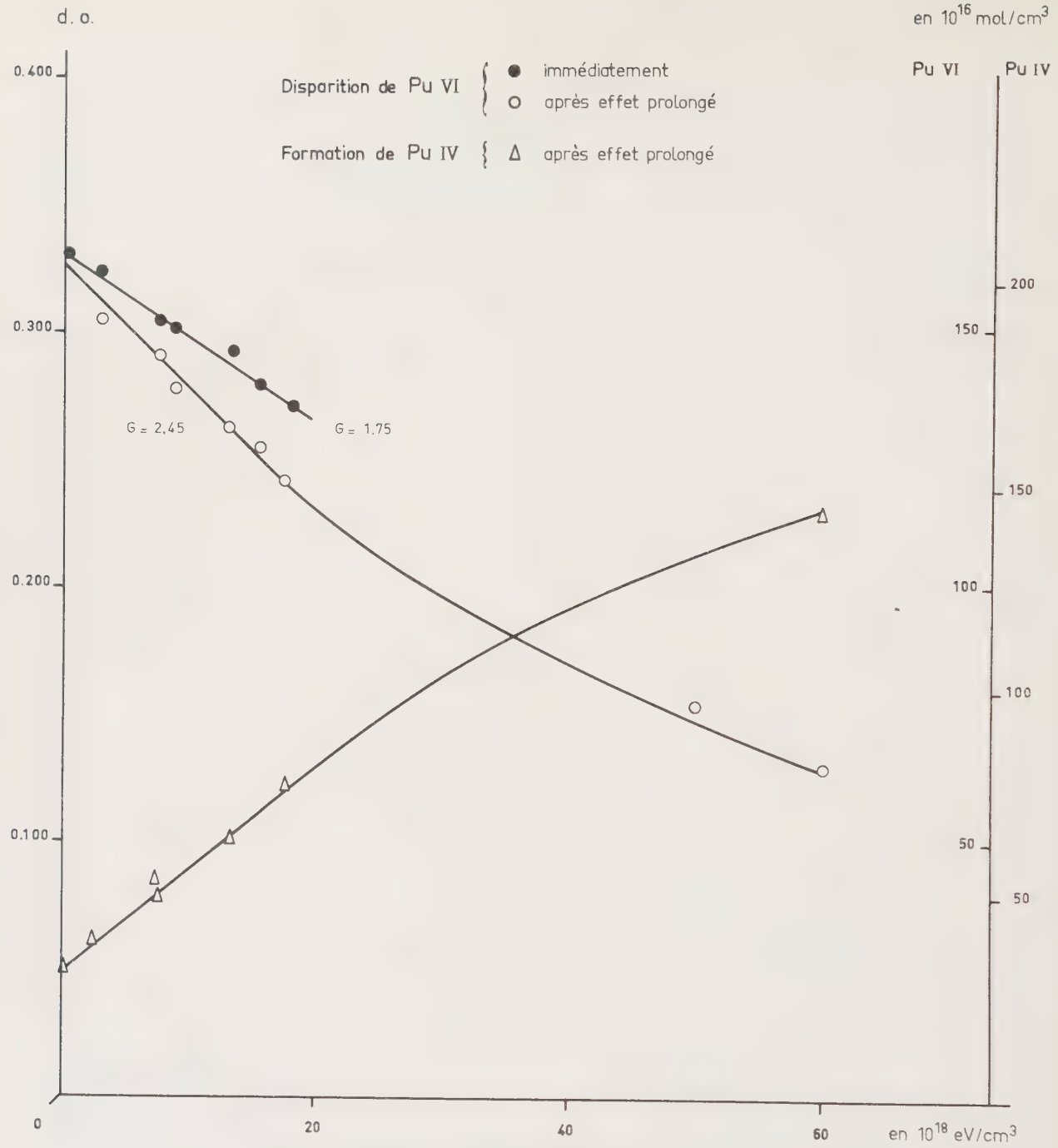


Figure 21 - Réduction Pu VI en absence d'air (H_2SO_4 0,8 N).

Les rendements mesurés expérimentalement seront notés d'une manière distincte en écrivant le produit formé entre parenthèses à la suite de la lettre G, par exemple :

$$G(\text{Pu IV}) \quad \text{ou} \quad G(H_2O_2)$$

On a vu dans l'introduction qu'en raison des valeurs de potentiels d'oxydo-réduction des couples Pu VI/Pu V et Pu V/Pu IV, on pouvait prévoir la réduction de Pu VI en Pu IV. Cependant, le système s'avère beaucoup moins simple que, par exemple, Ce IV/Ce III ou Cr VI/Cr III (30) étant donné que les potentiels du plutonium sont moins élevés et correspondent à une réduction de Pu VI par H_2O_2 beaucoup plus lente que celle de Ce IV ou de Cr VI. La multiplicité des valences et la possibilité de formation de peroxydes à partir de la valence IV, ajoutent encore des difficultés à l'étude de ce système.

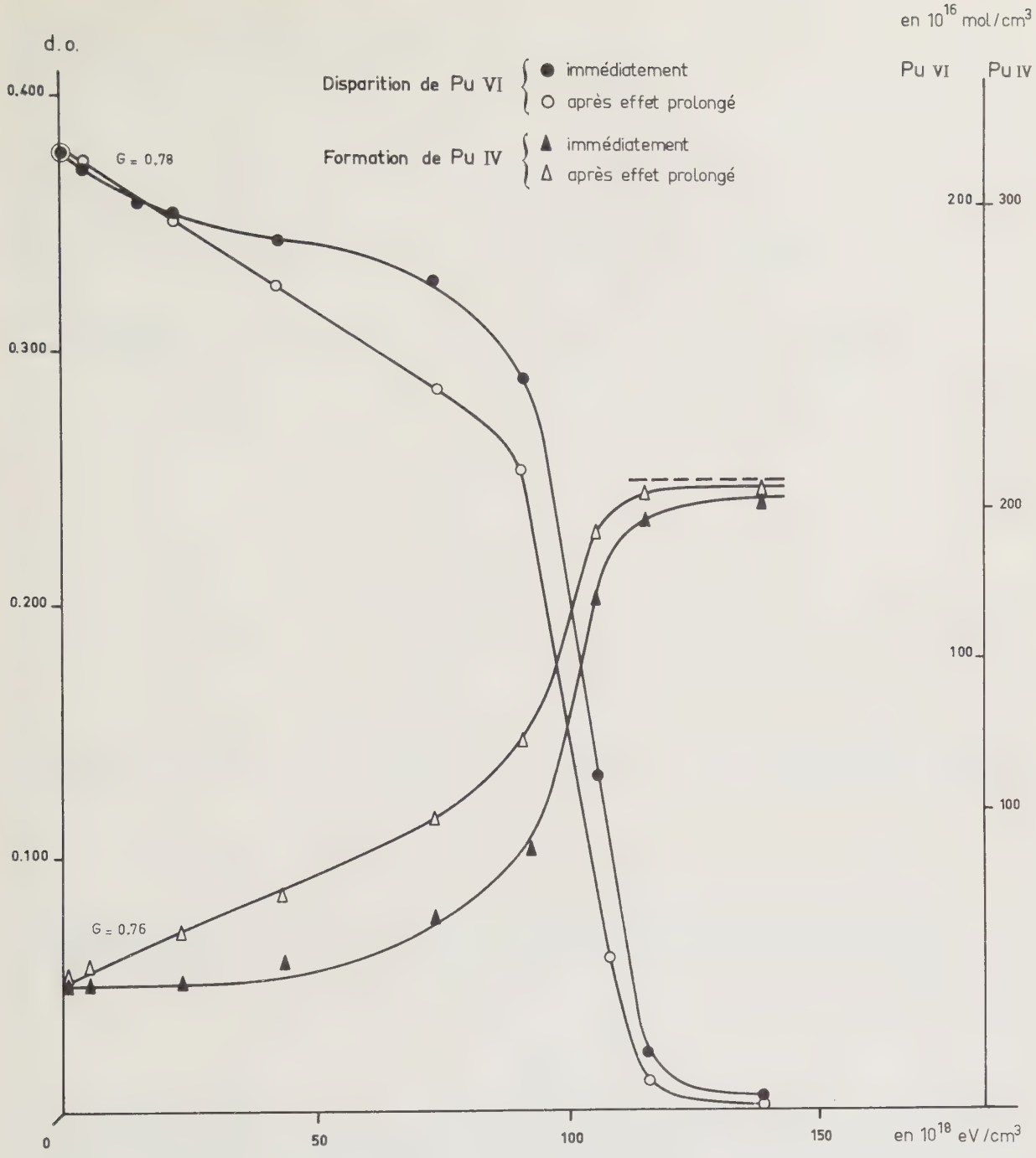


Figure 22 - Réduction Pu VI par rayons γ (H_2SO_4 3 N) 3, 5 10^{-3}M en Pu.

Allen (31) a suggéré que les radicaux OH réoxydaient le cérium de valence III. En solution H_2SO_4 0, 8 N, le rendement de réduction des ions cériques correspond donc à :

$$G(-Ce\ IV) = G_H - G_{OH} + 2\ G_{H_2O_2}$$

La même interprétation a été donnée pour la réduction des ions bichromate (17). Elle n'est pas applicable de façon simple au plutonium, puisqu'à cette acidité, le rendement en équivalents est plus de deux fois plus grand que dans les cas précédents. Les résultats obtenus étant identiques en présence et en absence d'air, le radical HO_2 joue le même rôle que l'hydrogène atomique : il réduit les ions plutonyle comme les ions cériques. Par contre, il ne semble pas que la réoxydation par les radicaux OH de Pu IV ou de Pu V soit aussi facile que celle de Ce III.

b) Radicaux OH et HSO_4.

Lorsqu'on examine les rendements en équivalents réduits après effet prolongé, à l'exception des solutions très concentrées en H_2SO_4 pour lesquelles l'action de H_2O_2 est assez obscure, on constate deux séries de valeurs. Les unes, obtenues à pH 1, aux faibles concentrations en HSO_4^-, sont égales à 2,4 et peuvent être rapprochées de celles du cérium. On peut penser que dans ce cas les radicaux OH réoxydent Pu IV (ou Pu V accumulé en concentration non négligeable car la dismutation est lente). Les autres, pour une concentration en H_2SO_4 0,5 N, sont voisines de 5 équivalents réduits par 100 eV. Cette augmentation de 2,4 à 5 ne peut pas s'expliquer par l'accroissement de G_H indiqué par Hardwick (32) qui n'est que d'environ 5 %. Il est probable que la réoxydation n'a plus lieu complètement, le plutonium IV se trouvant fortement complexé lorsqu'on augmente la concentration en H_2SO_4. Les radicaux OH réagiraient moins rapidement sur ces formes complexes que sur les ions Pu^{4+} présents dans les solutions faiblement acides. Une compétition s'engage donc entre la réoxydation et la combinaison des radicaux OH entre eux.

Une autre explication serait que les radicaux OH réagissent avec les ions HSO_4^- pour les transformer en radicaux libres HSO_4, admis par Sworski (33). Ces radicaux auraient un pouvoir oxydant plus faible que OH. Sworski a en effet montré qu'ils réoxydaient bien Ce III mais, contrairement aux radicaux OH, ne réagissaient pas sur l'acide formique.

Dans notre cas, la réaction :

$$Pu\ IV + OH \longrightarrow Pu\ V + OH^-$$

serait possible, tandis que :

$$Pu\ IV + HSO_4 \longrightarrow Pu\ V + H\ SO_4^-$$

ne le serait pas.

Nous examinerons plus loin le sort des radicaux HSO_4 et celui des radicaux OH qui ne participent pas à la réoxydation.

c) Rendement en solution H_2SO_4 0,2 N.

Dans tous les cas l'action de H_2O_2 formée par le rayonnement est lente mais sa vitesse est plus grande en milieu moins acide. Il en est de même de l'effet prolongé. Pour les expériences en milieu sulfurique 0,2 N on aurait donc, lorsque l'effet prolongé est terminé :

$$G(Pu\ VI \longrightarrow Pu\ IV) = \frac{1}{2}(G_H - G_{OH} + 2\ G_{H_2O_2}) = 1,2$$

Lorsqu'on peut faire la mesure immédiatement et pour des temps d'irradiation courts, l'action de l'eau oxygénée est négligeable et on peut espérer obtenir ainsi la valeur : $G_H - G_{OH}$.

La courbe de la figure 16 montre qu'il n'y a pas encore formation de Pu IV dans ces conditions, et que la disparition de Pu VI conduit uniquement à la formation de la valence V. Le rendement de 0,8 ± 0,1 trouvé correspond donc à un transfert d'un seul électron et à $G_H - G_{OH}$.

On peut déduire le rendement en H_2O_2 comme étant la moitié de la différence entre le rendement final et cette valeur de 0,8.

$$G_{H_2O_2} = \frac{2,4 - 0,8}{2} = 0,8 \pm 0,1$$

Ces déterminations sont en bon accord avec celles indiquées dans des mises au point récentes (34), compte tenu de la précision nécessairement assez médiocre pour le rendement immédiat.

La valeur trouvée pour le rendement en oxygène après effet prolongé confirme cette interprétation puisque l'effet global de H_2O_2 s'écrit :

$$Pu\ O_2^{++} + H_2O_2 \longrightarrow Pu^{4+} + 2\ H^+ + O_2$$

et que $G(O_2) = G_{H_2O_2} = 0,8$.

d) Réoxydation incomplète. Solution 0,5 N et plus acide.

En milieu plus acide, nous avons supposé que les radicaux OH, au moins en partie, ne réoxydent plus Pu IV. On est amené à examiner ce que deviennent ces radicaux OH ainsi que les radicaux HSO_4 envisagés dans la seconde hypothèse. S'ils réagissent entre eux, la formation transitoire de H_2O_2 va être fortement favorisée ; il s'en accumule une concentration assez importante, d'autant plus que la réduction de Pu VI par H_2O_2 est encore moins rapide en milieu plus acide.

Les radicaux OH qui échappent des grappes d'ionisation (et qui peuvent être sous la forme HSO_4 indiquée précédemment) formeraient donc eux aussi H_2O_2 selon la réaction (1 a), suivie de la réaction de destruction (1 b) :

$$OH + OH \longrightarrow H_2O_2 \qquad (1\,a)$$

$$OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2 \qquad (1\,b)$$

Elles sont équivalentes à :

$$HSO_4 + HSO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow H_2O_2 + 2\,H_2SO_4 \qquad (\text{ou } H_2S_2O_8)$$

$$HSO_4 + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2SO_4$$

et on a globalement :

$$3\,OH \longrightarrow HO_2 + H_2O \qquad (1)$$

L'eau oxygénée formée dans les grappes est également détruite selon la réaction (2)

$$OH + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2O \qquad (2)$$

(équivalente à : $HSO_4 + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2SO_4$)

Le rendement de cette réaction correspond à $G_{H_2O_2}$ suivant la notation habituelle.

Si l'on suppose que les radicaux OH atteignent rapidement une concentration stationnaire, on peut écrire que le rendement de leur formation, G_{OH}, est égal au rendement de leur disparition par les réactions (1) et (2).

$$\frac{d(OH)}{dt} = O = G_{OH} - 3\,G_1 - G_2$$

G_1 et G_2 indiquent les rendements respectifs des réactions (1) et (2) suivant une notation proposée par Schwarz et Allen (35).

On en déduit le rendement de la réaction (1) :

$$G_1 = \frac{G_{OH} - G_2}{3}$$

D'autre part, HO_2 est formé dans les réactions (1) et (2) et son rendement de formation est :

$$G_{HO_2} = G_1 + G_2$$

$$= \frac{1}{3}\,(G_{OH} - G_{H_2O_2}) + G_{H_2O_2}$$

$$= \frac{1}{3}\,G_{OH} + \frac{2}{3}\,G_{H_2O_2}$$

On a admis précédemment que les radicaux HO_2 réduisaient les ions plutonyle. Ainsi la réduction de Pu VI est due à la fois aux atomes H et aux radicaux HO_2 formés par les réactions secondaires précédemment indiquées.

$$2\,G(\text{Pu VI} \longrightarrow \text{Pu IV}) = \frac{1}{3}\,(G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2}) + G_H = 5,0 \pm 0,2$$

Comme par les expériences en solution H_2SO_4 0,2 N, on avait trouvé :

$$G_H - G_{OH} = 0,8 \quad \text{et} \quad G_{H_2O_2} = 0,8$$

On peut écrire :

$$4,45 = \frac{1}{3}\,G_{OH} + G_H$$

d'où :

$$G_{OH} + \frac{1}{3} G_{OH} = 3,65 \qquad G_{OH} = \frac{3,65 \times 3}{4} = 2,75$$

$$\text{et} \quad G_{H} = 2,75 + 0,8 = 3,55$$

En prenant la valeur $G_{H_2} = 0,4$ trouvée par l'analyse des gaz, on peut constater que le bilan est acceptable.

$$2\,G_{H_2} + G_{H} = 0,8 + 3,55 = 2\,G_{H_2O_2} + G_{OH} = 1,6 + 2,75$$

$$\underline{G}_{H_2O} = 4,35$$

Dans des revues récentes, Mr Haïssinsky (34) indique pour des solutions 0,8 N une valeur de 4,5 et Burton et Kurien (34) 4,48. Hardwick (32) a trouvé 4,45 dans les mêmes conditions, mais seulement 4,285 en solution 0,25 N. Notre détermination $\underline{G}_{H_2O} = 4,35$ a été obtenue en prenant : pour $G_H - G_{OH}$, la valeur obtenue en solution 0,2 N et pour la somme $\left[\frac{1}{3} (G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2}) + G_H \right]$ un résultat mesuré en 0,5 N. Puisqu'elle se trouve comprise entre 4,285 et 4,5 elle ne semble pas en contradiction avec les déterminations précédentes.

On peut remarquer que le rendement en oxygène doit correspondre à celui de HO_2 dans les expériences faites en absence d'air. On trouve $1,4 \pm 0,1$; or, avec les valeurs précédentes de G_{OH} et $G_{H_2O_2}$, on calcule que :

$$G_{HO_2} = \frac{1}{3} (G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2}) = \frac{1}{3} (2,75 + 1,6) = \frac{4,35}{3} = 1,45$$

ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les expériences précédentes viennent d'être interprêtées en supposant que la réoxydation de Pu IV ou Pu V par les radicaux OH est entièrement exclue. On peut toutefois remarquer que la somme des deux réactions :

$$\text{Pu IV} + OH \longrightarrow \text{Pu V} + OH^-$$

$$\text{et} \quad \text{Pu VI} + H_2O_2 \longrightarrow \text{Pu IV} + H^+ + O_2$$

conduit à la réduction d'un équivalent. Il en aurait été de même si H_2O_2 et OH avaient réagi ensemble, comme il a été supposé précédemment.

Il est possible que les deux types de réaction interviennent dans des proportions variables suivant les concentrations en acide sulfurique et en plutonium IV.

On a observé, en effet, qu'une réduction lente se produisait après irradiation dans tous les cas, et on l'a attribuée à l'action de l'eau oxygénée sur PuO_2^{++}. Si H_2O_2 réagissait entièrement avec les radicaux oxhydrile suivant les réactions (1) et (2), cet effet prolongé n'aurait pas lieu.

Par exemple, en milieu 0,8 N on trouve un rendement immédiat de 1,5 et, après effet prolongé, de 2,4. Si on attribue la différence 0,9 à l'eau oxygénée, on est conduit à admettre que 0,9 H_2O_2 échappe à la destruction par OH.

On ne peut discerner l'origine de cette eau oxygénée qui peut, soit être "H_2O_2 moléculaire" produite dans la zone de grande concentration en radicaux, soit provenir de combinaisons ultérieures. Il semble donc plus simple de prendre au départ tous les radicaux OH correspondant au rendement de décomposition de l'eau, soit :

$\underline{G}_{H_2O} = G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2}$ que nous avons trouvé égal à 4,35.

Ces radicaux peuvent donner lieu à trois sortes de réactions. x d'entre eux conduisent à HO_2 selon:

$$3\,OH \longrightarrow HO_2 + H_2O$$

y d'entre eux réoxydent une valence inférieure du plutonium. Il subsiste enfin de l'eau oxygénée correspondant à z radicaux OH. Dans le cas présent, on a mesuré expérimentalement par l'effet prolongé :

$$z = 2\,G(H_2O_2) = 1,8$$

Le rendement trouvé de réduction : 3 équivalents par 100 eV peut s'écrire :

$$3 = G_H + \frac{1}{3}x - y$$

Après effet prolongé, il est de :

$$4,8 = G_H + \frac{1}{3}x - y + z$$

D'autre part, on a trouvé que :

$$\underline{G}_{H_2O} = x + y + z$$

Ce rendement serait égal à 4, 5 en milieu H_2SO_4 0, 8 N (34) et le rendement G_H prendrait la valeur : 3, 7.

On en déduit :

$$x + y = 4,5 - 1,8 = 2,7$$

$$\text{et } y - \frac{1}{3}x = 0,7$$

$$\text{puisque : } 3 = G + \frac{1}{3}x - y$$

De ces deux équations, on tire :

$$x = 1,5$$

$$y = 1,2$$

et on avait déjà : $z = 1,8$

Lorsqu'on augmente la concentration en Pu IV dans de fortes proportions, par exemple en partant d'un nombre d'oxydation moyen de plus en plus bas : y augmente aux dépens de x. Ceci n'a aucun effet sur le rendement après effet prolongé puisque les OH agissant ainsi n'attaquent plus H_2O_2. Mais lorsque la concentration en Pu IV atteint celle de Pu VI (nombre d'oxydation $\overline{o}x = 5$), le rendement diminue parce que les radicaux OH qui réoxydent sont pris sur la réaction de formation de H_2O_2. On obtient alors une valeur de 2,2 équivalents par 100 eV au lieu de 3, 0 pour le rendement immédiat. Dans ces nouvelles conditions on peut écrire, avec les notations précédentes :

$$y - \frac{1}{3}x = 3,70 - 2,2 = 1,50$$

$$x + y + z = 4,5 \quad \text{d'où} \quad x + y = 2,7$$

$$y = 1,80 \quad x = 0,9 \quad z = 1,8$$

Ainsi, sur les 4, 5 OH issus de la décomposition de l'eau pour 100 eV : 1, 80 réoxydent Pu IV ou Pu V - 0, 9 réagissent entre eux pour conduire finalement à 0, 3 HO_2 et 1, 8 se combinent en H_2O_2 sans destruction ultérieure par les radicaux OH.

En solution très acide (3N en H_2SO_4), les courbes de réduction prennent une allure assez particulière. On peut distinguer deux parties bien différentes. Dans la première, pour des doses absorbées inférieures à 60.10^{18}eV/cm^3, il ne se forme pas encore de plutonium tétravalent. Le rendement de disparition de Pu VI, d'abord égal à 0, 8, baisse pour atteindre une valeur voisine de 0, 5 lorsque Pu IV commence à se former. Ceci indique que le passage par Pu V n'est encore pas très rapide. On observe un effet prolongé à partir de 25.10^{18} eV/cm^3 qui correspond probablement à une réaction lente et partielle de l'eau oxygénée, mais le rendement final ne dépasse pas 0, 8 aussi bien pour la disparition de Pu VI que pour la formation de Pu IV. Dans une deuxième partie correspondant à des doses absorbées dépassant 70.10^{18}eV/cm^3, il semble que des produits intermédiaires accumulés atteignent une concentration suffisante pour déclencher une réduction assez rapide avec un rendement instantané voisin de 3. Ce phénomène a été observé de façon plus nette pour les irradiations aux rayons α du polonium et on reviendra à ce propos sur une interprétation possible.

e) Effet des ions thalleux et thalliques sur la réduction de Pu VI.

Pour vérifier l'interprétation des résultats que nous venons de donner, nous avons entrepris des expériences sur des mélanges d'ions thalleux et de Pu VI. On sait que Tl^+ est un excellent capteur de radicaux OH et qu'il a été utilisé en tant que tel pour éclaircir le mécanisme des effets des rayons γ et α sur le cérium (36) (37).

Les ions Tl^{2+} formés par la réaction :

$$Tl^+ + OH \longrightarrow Tl^{++} + OH^-$$

réduisent les ions cériques :

$$Ce\ IV + Tl^{++} \longrightarrow Ce\ III + Tl^{+++}$$

On voit qu'un radical OH qui normalement oxyde Ce III conduit par l'intermédiaire de Tl^{++} à la réduction de Ce IV. Le rendement de réduction passe alors de :

$$G_H - G_{OH} + 2\ G_{H_2O_2} \quad \text{à} \quad G_H + G_{OH} + 2\ G_{H_2O_2}$$

Mais dans le cas du plutonium, il est difficile de savoir à l'avance si ce mécanisme sera applicable. Les intermédiaires Tl^{++} peuvent-ils réoxyder Pu IV ou Pu V ou au contraire réduire Pu VI ? Le potentiel d'oxydo-réduction du couple $Tl^+ - Tl^{+++}$ est de 1, 24 volts, mais on ne connaît pas celui des couples intermédiaires $Tl^{++} - Tl^{+++}$ et $Tl^+ - Tl^{++}$. On sait cependant que Tl^{++} est oxydé en Tl^{+++} par les ions cériques. Ceci signifie que le potentiel du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} est supérieur à celui de Tl^{3+}/Tl^{2+} ou encore que ce dernier est inférieur à 1,45 volts. D'autre part, Tl^{++} est réduit par les ions ferreux en Tl^+, donc le potentiel Tl^{++}/Tl^+ est supérieur à 0, 77 volt (Fe^{+++}/Fe^{++}).

D'après Bednar (38) la constante de vitesse de :

$$Tl^{++} + Fe^{++} \longrightarrow Tl^+ + Fe^{+++} \qquad (k_1)$$

est environ 40 fois plus grande que celle de :

$$Tl^{++} + Fe^{+++} \longrightarrow Tl^{+++} + Fe^{++} \qquad (k_2)$$

Etant donné que les couples Pu IV - Pu V et Pu V - Pu VI ont des valeurs de potentiel d'oxydo-réduction intermédiaires entre celles des ions du fer (0, 77) et des ions du cérium (1, 45), on peut se demander quelle réaction l'emportera.

Nous avons vérifié que sans rayonnement les ions thalleux ne réduisaient pas le Pu VI et que les ions thalliques n'oxydaient pas Pu IV et nous avons irradié un mélange de Pu VI et d'ions thalleux en solution 0, 5 N H_2SO_4. La concentration en Tl^+ était de 10^{-3}M et celle de Pu VI de 3.10^{-3}. On a obtenu des résultats illustrés par la figure 23.

Initialement le rendement de réduction de Pu VI est faible et on l'a évalué à G = 0, 4. On observe un effet prolongé qui porte finalement ce rendement à 1, 3.

Le plutonium tétravalent se forme avec un rendement immédiat de 0, 4 qui devient égal à 1, 2 après effet prolongé. On ne détecte pas la formation d'ions thalliques. Si l'on compare ces résultats avec les précédents, on constate d'abord que le rendement de 1, 2 $\pm$ 0, 1 est le même que celui obtenu en solution H_2SO_4 0, 2 N dans les conditions où les radicaux OH réoxydaient les valences IV ou V du plutonium. Il semble donc que les ions thalleux favorisent cette réoxydation même en milieu plus acide où elle n'aurait pas lieu totalement sans thallium.

L'eau oxygénée réagit lentement sur Pu VI et conduit à un effet prolongé identique à celui obtenu sans addition d'ions thalleux. Si des ions thalliques avaient été formés, ils auraient réagi rapidement avec H_2O_2 sous l'effet du rayonnement et nous verrons que leur addition supprime effectivement l'effet prolongé.

On est donc amené au schéma suivant :

$$OH + Tl^+ \longrightarrow Tl^{++} + OH^-$$

$$Tl^{++} + Pu\ IV\ (\text{ou}\ Pu\ V) \longrightarrow Pu\ V\ (\text{ou}\ Pu\ VI) + Tl^+$$

$$H + Pu\ VI \longrightarrow H^+ + Pu\ V$$

$$H_2O_2 + 2\ Pu\ VI \longrightarrow 2\ Pu\ IV + O_2 + 2\ H^+\ (\text{lente})$$

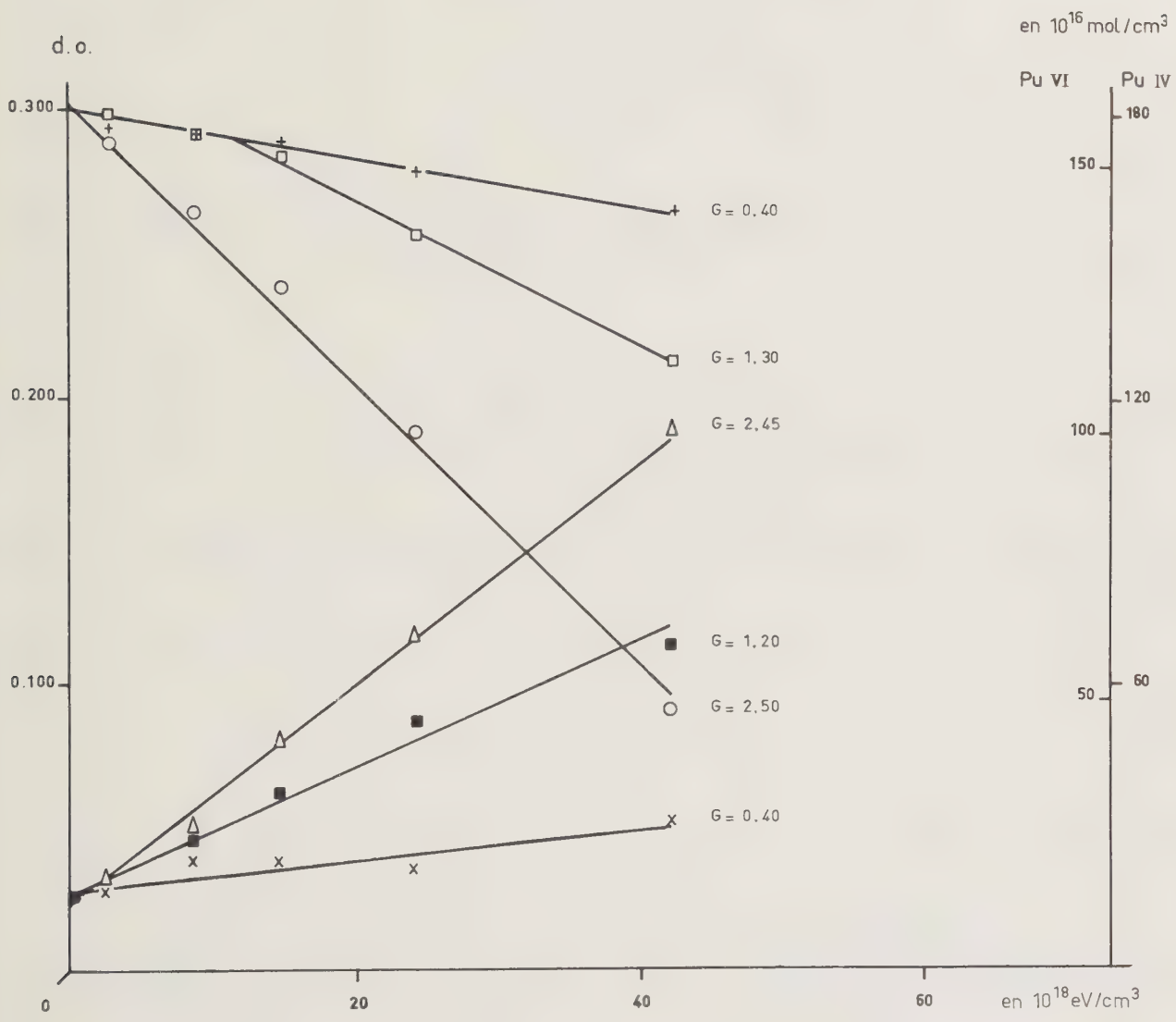


Figure 23 - Réduction Pu VI par rayons γ en présence de Tl^+ (H_2SO_4 0, 5 N).

Avant l'effet prolongé et après la dismutation de V en IV et VI, le rendement G = 0, 4 serait donc égal à $1/2(G_H - G_{OH})$ et le rendement de l'effet prolongé serait :

$$G_{H_2O_2} = 0,8$$

Au total, on retrouve : $\frac{1}{2}(G_H - G_{OH}) + G_{H_2O_2} = 1,2$.

Nous avons alors irradié un mélange d'ions thalleux et thalliques et de Pu VI pour vérifier en particulier le rôle de H_2O_2.

Avec un mélange de Tl^{+++} 2.10^{-3}, Tl^+ 10^{-3} et Pu VI 3.10^{-3} en H_2SO_4 0, 5 N, le rendement de réduction

est pratiquement nul et il n'y a aucun effet prolongé. On peut penser que dans ces conditions la réaction Pu VI + H_2O_2 est entièrement remplacée par :

$$H_2O_2 + Tl^{+++} \longrightarrow Tl^{+} + 2\,H^{+} + O_2$$

Cette réaction a lieu probablement en deux étapes :

$$HO_2 + Tl^{+++} \longrightarrow Tl^{++} + H^{+} + O_2$$

$$H_2O_2 + Tl^{++} \longrightarrow Tl^{+} + HO_2 + H^{+}$$

La compétition entre le deuxième stade et la réaction :

$$Tl^{++} + Pu\ V \longrightarrow Tl^{+} + Pu\ VI$$

étant supprimée par l'absence de Pu V.

En résumé, l'addition d'ions thalleux apporte une confirmation à notre hypothèse selon laquelle, en solution plus acide que 0,3 N, la réoxydation par les OH n'est pas complète. Le fait d'ajouter Tl^{+} qui capte très efficacement OH et permet la réoxydation plus facile par Tl^{++} de Pu V ou de Pu IV rétablit les conditions de réoxydation complète et permet de mesurer à nouveau $G_H - G_{OH}$.

III - IRRADIATIONS AUX RAYONS γ DE SOLUTION DE PLUTONIUM EN MILIEU PERCHLORIQUE -

Le comportement des ions du plutonium en solution d'acide perchlorique est mieux connu qu'en solution sulfurique. Dans le premier milieu cependant, les effets des rayonnements γ et α peuvent être rendus plus complexes en raison de l'action directe du rayonnement sur les ions ClO_4^- en concentration suffisante. Les produits de décomposition des ions perchlorique, réagissant sur les divers états de valence du plutonium, conduisent ainsi à des réactions secondaires.

Aussi avons-nous délibérément choisi d'opérer aux faibles acidités et plus particulièrement en solution 0,2 à 0,3 N. D'après Cottin (15) l'effet direct à cette concentration est très faible, sinon nul. Les rendements G de formation de Cl^- et de ClO_3^- pour une concentration de 0,35 M en $HClO_4$ sont notamment de 0,03 et de 0,05.

En milieu perchlorique, les ions Pu^{4+} sont moins stables qu'en milieu sulfurique et on observe (4) (6) la dismutation :

$$Pu\ IV + Pu\ IV \rightleftharpoons Pu\ III + Pu\ V \qquad \text{(lent)}$$

suivie de

$$Pu\ IV + Pu\ V \rightleftharpoons Pu\ VI + Pu\ III \qquad \text{(rapide)}$$

On a donc plus de chances d'observer la présence de Pu III en milieu perchlorique à la suite de la réduction de Pu VI en Pu IV.

a) Réduction du plutonium VI par les rayons γ, en présence et en absence d'air.

On a mesuré la disparition de Pu VI et l'apparition de Pu IV, mais on a également essayé de rechercher les ions de valence III aux longueurs d'onde 5650 Å et 6050 Å. L'évolution des spectres après l'irradiation se poursuit pendant plusieurs jours. On pouvait le prévoir en raison des vitesses assez lentes d'action de H_2O_2 et des dismutations de Pu V et Pu IV.

Les rendements de réduction de VI en V sont mesurables car les ions de valence IV puis de valence III n'apparaissent qu'après l'arrêt de l'irradiation, surtout lorsque celle-ci est d'assez courte durée. Le rendement ne dépend pas de la concentration initiale quand elle est supérieure à 2.10^{-3} en Pu VI. Nous avons exploré le domaine de concentration compris entre 10^{-3} et 6.10^{-3} M et avons choisi la valeur de 4.10^{-3} pour poursuivre l'étude. Les courbes de la figure 24 représentent les résultats de cette étude en présence d'air. La courbe 1 montre la disparition de Pu VI immédiatement après l'irradiation. Aucune apparition de Pu IV ni de Pu III n'est encore visible et on peut en déduire que le rendement de 0,8 observé est celui de la réduction de Pu VI à Pu V. Les mesures faites après 24 h sont données sur la courbe 2 qui présente une pente initiale de 2,3 ; d'après les spectres d'absorption, Pu IV n'est toujours pas décelable.

La courbe 3 correspond à des mesures faites 4 jours après les irradiations : la diminution de Pu VI

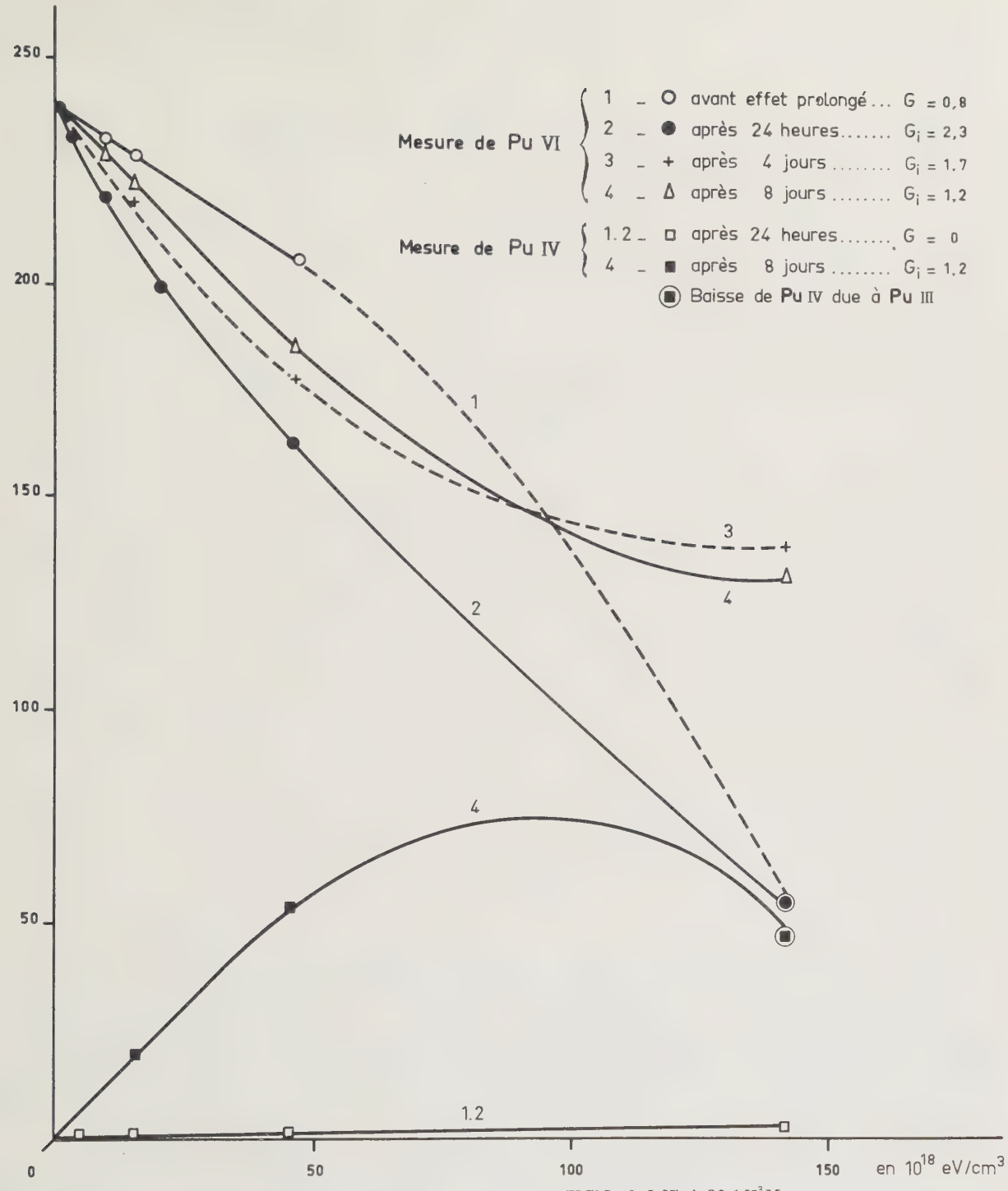


Figure 24 - Réduction Pu VI par rayons γ ($HClO_4$ 0,2 N) 4,36 10^{-3}M.

est maintenant accompagnée par la formation de Pu IV. La baisse du rendement initial de disparition de Pu VI de 2,3 à 1,7 montre que la valence V, au cours de sa dismutation, s'est retransformée partiellement en valence VI.

La courbe 4 correspond enfin à des mesures faites 10 jours après les irradiations. Le rendement pour les faibles doses est de 1,2 et la disparition du plutonium hexavalent est entièrement équivalente à la formation de Pu IV. Cependant, pour les doses fortes, le rendement baisse et on observe l'apparition de Pu III.

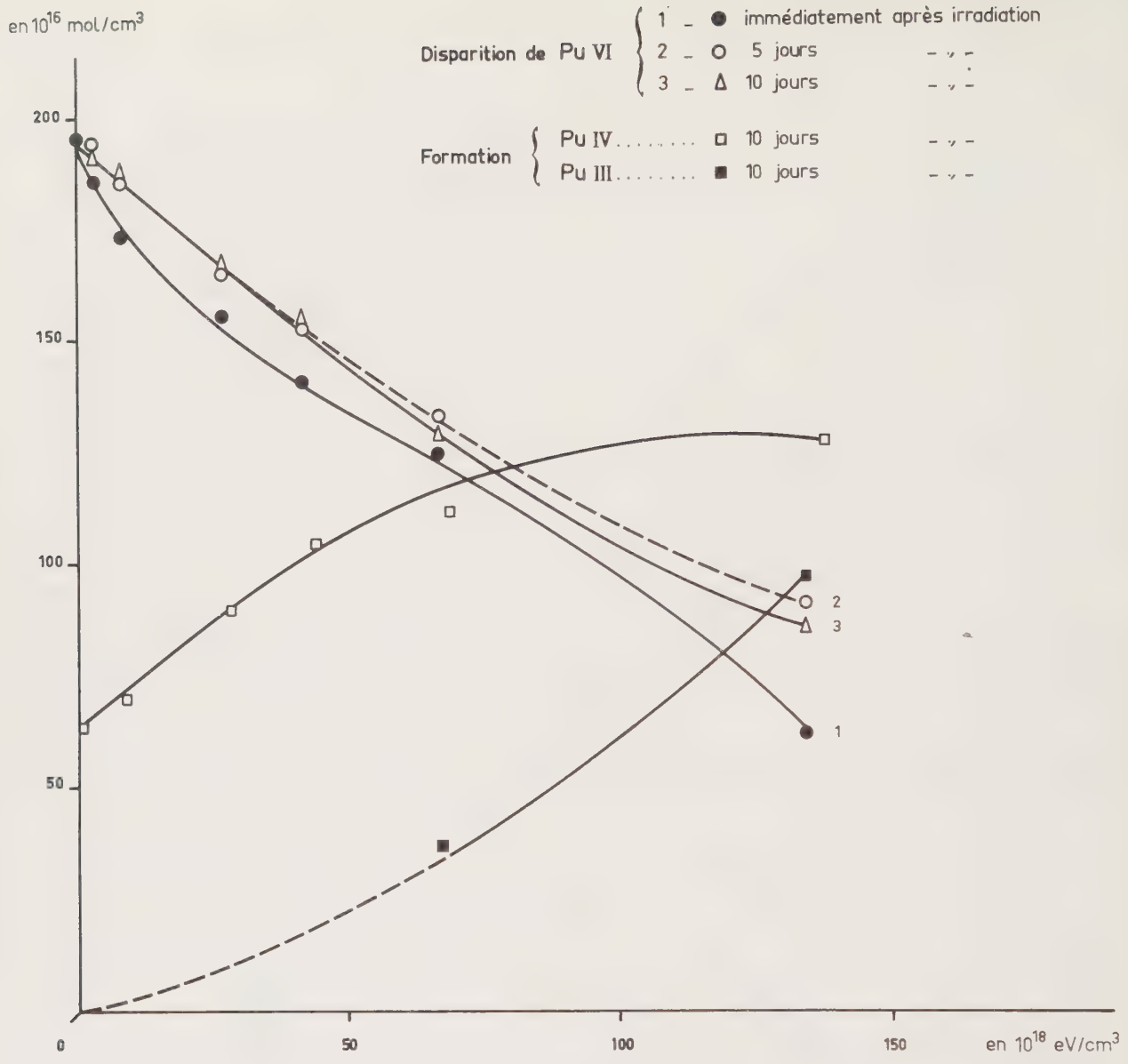


Figure 25 - Irradiation Pu VI par rayons γ ($HClO_4$ 0, 5 N) 3.10^{-3}M.

Des résultats identiques à ceux portés sur les courbes 2, 3 et 4 sont obtenus à une concentration de $5,4.10^{-3}$M. Par contre, on n'observe pas alors l'étape intermédiaire correspondant à la courbe 1 : dès la fin de l'irradiation, les mesures indiquent un rendement de réduction de 2, 3. Ceci s'explique semble-t-il assez facilement, en admettant que l'effet prolongé qui fait passer de 0, 8 à 2, 3 le rendement de disparition de Pu VI a lieu pendant l'irradiation plus rapidement par suite de la concentration plus élevée de Pu VI.

Des résultats voisins sont obtenus à une concentration de 0, 5 N en $HClO_4$, avec cependant quelques variantes (fig. 25). La courbe 1, correspondant aux mesures faites immédiatement après irradiation, prend une pente initiale de 2, 4, c'est-à-dire qu'elle correspond à la courbe 2 à une acidité plus faible. Tout se passe comme si l'effet prolongé qui fait passer le rendement de disparition de Pu VI de 0, 8 à 2, 3 avait lieu plus rapidement. D'ailleurs, pour des doses plus fortes, le rendement baisse et prend une valeur voisine de 0, 9. Lorsqu'on attend 5 jours après l'irradiation, le rendement de disparition de Pu VI est égal à 1, 15 pour les doses faibles et prend une valeur inférieure à 1, 0 dès que la dose dépasse 20.10^{18}eV/cm^3.

Il se forme alors initialement Pu IV et la dismutation de Pu V est complète ; puis Pu III apparaît lentement. Le rendement initial en équivalents réduits a été déterminé par les mesures de nombre d'oxydation moyen et on trouve $G_i = 2,6 \pm 0,2$ en équivalents réduits.

Enfin, la courbe 3 correspond à des mesures faites 10 jours après l'irradiation. Elle est très voisine de la courbe 2, mais il semble que pour les fortes doses une partie de Pu III formé disparaisse au profit de Pu IV. Les mêmes résultats sont obtenus en absence d'air. L'analyse des gaz indique un rendement de : $G(H_2) = 0,41$ et de $G(O_2)$ négligeable immédiatement après l'irradiation, et de 0, 77 après effet prolongé.

b) Irradiation du plutonium de valences III et IV aux rayons gamma.

L'irradiation de solutions de plutonium trivalent 0, 5 N et 0, 2 N en $HClO_4$ n'apporte aucune modification. Il ne se forme pas d'ions de valences IV, V ou VI, ni de composé peroxydé du plutonium.

L'obtention de solutions pures en plutonium tétravalent est beaucoup plus difficile en raison de la dismutation relativement rapide de cette valence. Pour obtenir le spectre relatif à Pu IV pur, on a rempli la cuve-témoin avec une solution de Pu III de même concentration que celle du plutonium III contenu dans la solution de Pu IV. On obtient ainsi un spectre "différentiel" représenté par la figure 6. On peut remarquer les maxima caractéristiques de 470 et 830 mμ. L'irradiation de ces solutions 4.10^{-3} M en Pu IV et 10^{-3} M en Pu III donne d'intéressants résultats représentés sur les graphiques de la figure 26.

Le graphique (a) représente les spectres obtenus en solution 0, 2 N, immédiatement après des irradiations de 5 à 50.10^{18} eV/cm^3. Le pic de 470 mμ caractéristique de la valence IV augmente en intensité et se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Ceci s'accompagne d'un accroissement considérable de l'absorption aux environs de 400 mμ, ce qui est en accord avec la formation de peroxyde. Connick a observé ce même déplacement de la longueur d'onde du maximum en ajoutant de l'eau oxygénée à des solutions chlorhydriques de Pu IV (23). Par ailleurs, surtout pour les doses élevées, il y a une légère augmentation de l'absorption à la longueur d'onde de 605 mμ caractéristique de la présence de Pu III.

L'examen du graphique (b) montre que cette transformation de la valence IV en valence III est très accentuée 15 heures après irradiation. On peut voir que les solutions ont beaucoup évolué. D'abord, le peroxyde a entièrement disparu puisque le maximum d'absorption de Pu IV a repris sa place à 470 mμ, et pour une dose de 60.10^{18} eV/cm^3 la comparaison du spectre de la solution irradiée avec celui de la solution-témoin montre que la concentration en plutonium tétravalent a décru cependant de près de la moitié. La mesure de la densité optique à 605 mμ indique une augmentation concomitante de la concentration des ions trivalents. Ainsi, l'eau oxygénée produite par les rayons γ commence bien par transformer Pu IV en peroxyde. Ce peroxyde se décompose ensuite lentement en libérant probablement H_2O_2 qui réduit partiellement le plutonium IV à la valence III

En solution perchlorique 0, 5 N, les résultats sont très semblables, mais la décomposition du peroxyde semble plus lente.

Ces observations peuvent être importantes pour l'interprétation des résultats sur la réduction de Pu VI lorsque suffisamment de Pu IV a été formé ou se trouve initialement. Il est possible, en particulier, que l'eau oxygénée commence, dans certains cas, par former le peroxyde de valence IV et que ce soit ensuite, ce peroxyde et non pas H_2O_2 qui réduise lentement Pu VI au cours de l'effet prolongé. Cela ne modifierait pas le résultat final obtenu, mais la vitesse de cette réaction peut être différente de celle de l'action de H_2O_2 non combinée sur le plutonium hexavalent.

c) Interprétation.

Puisque l'effet direct sur ClO_4^- est négligeable et que les résultats sont les mêmes en présence et en absence d'air, l'interprétation de ces résultats peut se faire en reprenant l'hypothèse de base selon laquelle les radicaux OH réoxydent l'état de valence V et les atomes H ou les radicaux HO_2 réduisent la valence VI.

L'eau oxygénée réagit lentement pour réduire VI en V et la dismutation de V ne s'observe qu'ensuite.

L'effet immédiat correspond à :

$$G_H - G_{OH} = G(\text{Pu VI} \longrightarrow \text{Pu V}) = 0,8$$

Le rendement de la courbe 2 s'interprète comme :

$$G(\text{Pu VI} \longrightarrow \text{Pu V}) = G_H - G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2} = 2,3$$

d'où :

$$G_{H_2O_2} = 0,75$$

Le rendement initial de la courbe 4 correspond à :

$$G(\text{Pu VI} \longrightarrow \text{Pu IV}) = 1,2 = \frac{1}{2}\,(G_H - G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2})$$

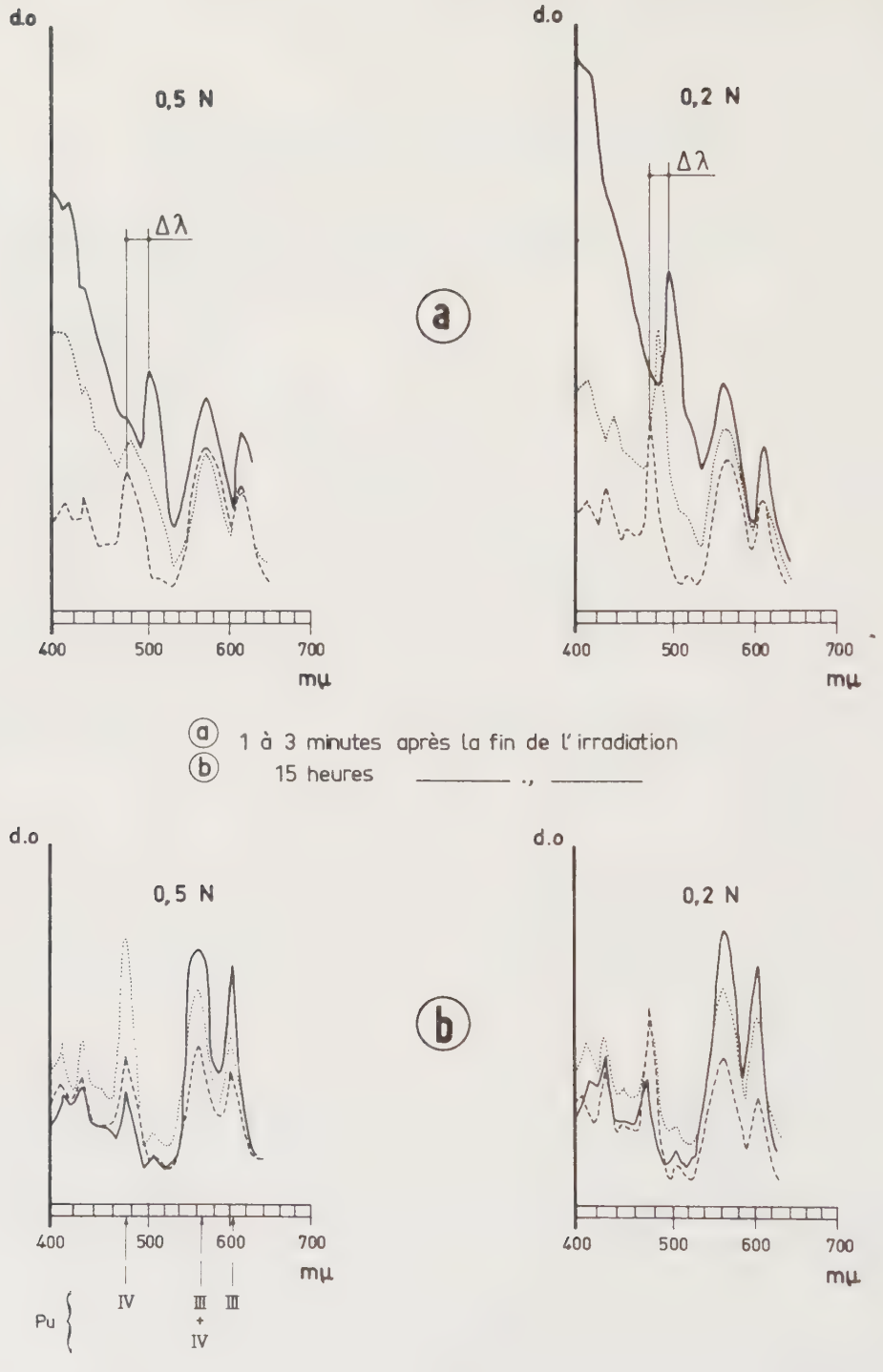


Figure 26 - Irradiation aux rayons δ en milieu perchlorique d'un mélange de Pu IV 4.10^{-3}M + Pu III 10^{-3}M.

Figure 27 - Pu (VI) HCl 0, 2 N - 3, 86 10^{-3}M.

——— Solution non irradiée
——— Après une irradiation de 1,8 . 10^{20} eV/cm^3
--------- Après dismutation de Pu V

grâce auquel on retrouve, aux erreurs expérimentales près :

$$G_{H_2O_2} = 0,8$$

ce qui est en accord avec l'analyse de gaz effectuée après effet prolongé,

$$G(O_2) = 0,77$$
$$G(H_2) = 0,41$$

Une remarque doit être faite au sujet des résultats obtenus en solution perchlorique 0, 5 N pour laquelle l'effet direct reste certainement encore très faible.

Le rendement de réduction ne dépasse pas 2, 4 équivalents par 100 eV. Il n'y a aucune influence importante de la variation d'acidité due au changement de 0, 2 à 0, 5 N. Ceci est à comparer aux résultats obtenus en milieu sulfurique où le rendement passe de 2, 4 à 5 équivalents par 100 eV. Il apparaît donc que l'acide sulfurique a effectivement une influence spécifique soit en complexant Pu IV soit en réagissant sur les radicaux OH, ce qui modifie leur réactivité et les possibilités de réoxydation (cf. C.II.a).

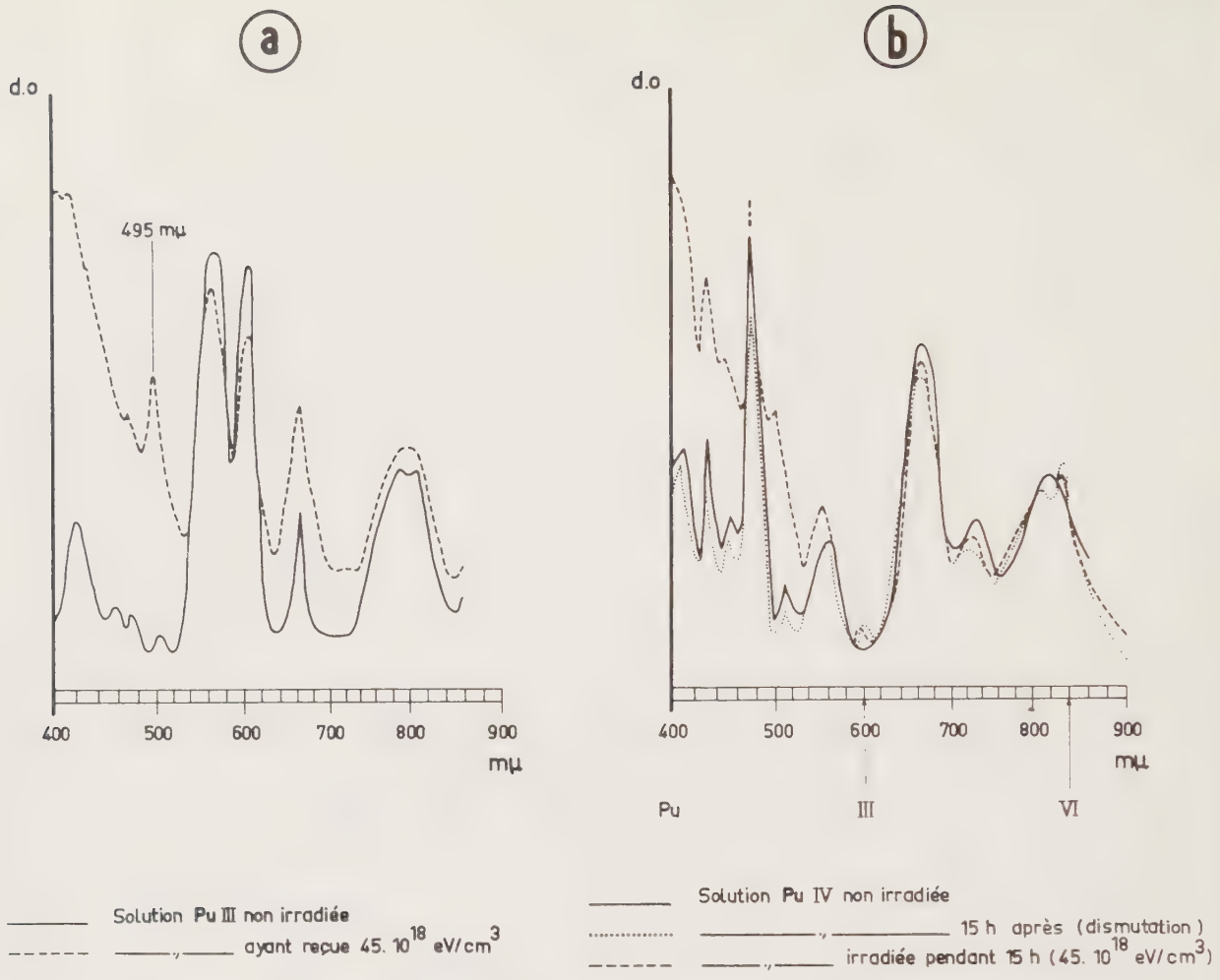


Figure 28 - Irradiation aux rayons γ en milieu chlorhydrique 0, 5 N de solutions 4.10^{-3}M : a) Pu III - b) Pu IV.

IV - ACTION DES RAYONS GAMMA EN SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET NITRIQUE. EFFET INHIBITEUR DES IONS Cl^- ET DES IONS NO_3^-.

On sait que les anions Cl^- ou NO_3^- ont une importance considérable dans les réactions entre radicaux libres après la décomposition de l'eau. Il nous a paru alors intéressant, au moins du point de vue pratique qui concerne la conservation des solutions de plutonium, d'examiner à la suite d'irradiations les effets chimiques produits dans les solutions de ces anions.

a) En solution chlorhydrique 0, 2 N, les ions plutonyle sont réduits en Pu V. Le rendement de disparition de ces ions est toutefois plus lent qu'en milieu sulfurique (G inférieur à 1). On peut voir sur l'enregistrement graphique des spectres de la figure 27 l'apparition de Pu V (maxima à 570 et 775 mμ) et la décroissance de Pu VI à 840 mμ. Une solution de concentration $3,86.10^{-3}$M en ions plutonyle, irradiée avec une dose de $1,8.10^{20}$eV/cm^3, révèle l'apparition de 43 % de Pu V. La valence V se dismute ensuite en IV et VI, comme le montre le spectre obtenu quelques jours après l'irradiation. Les mêmes résultats sont obtenus à plus forte acidité (0, 5 N HCl), mais le rendement est plus faible, conformément aux valeurs indiquées par d'autres auteurs (39).

b) Inhibition de la réduction par addition de HCl.

Lorsqu'on irradie aux rayons γ des solutions d'acide sulfurique auxquelles on a ajouté HCl, de façon à maintenir constante l'acidité (29), on observe très nettement le rôle inhibiteur des ions Cl^-. Le rendement de formation de Pu IV est diminué environ d'un tiers de sa valeur lorsqu'on ajoute HCl 0, 1 N à une solution d'acide sulfurique 0, 4 N. A la même acidité globale, mais avec HCl 0, 4 N et H_2SO_4 0, 1 N, une dose très importante de 150.10^{18}eV/cm^3 est nécessaire pour déceler le début d'apparition de Pu IV.

Les ions Cl^- réagissent avec les radicaux oxhydrile selon :

$$Cl^- + OH \longrightarrow \dot{Cl} + OH^-$$

Aux concentrations en ions Cl^- supérieures à 10^{-2}M, Sworski (40) montre que cette réaction entre en compétition avec la formation primaire de H_2O_2

$$OH + OH \longrightarrow H_2O_2$$

et que, par conséquent, le rendement $G_{H_2O_2}$ diminue fortement.

La réaction $Cl + H \longrightarrow Cl^- + H^+$ est probablement négligeable puisque PuO_2^{++}, qui réagit également très facilement avec H, est en concentration supérieure à celle des atomes de chlore. Ces derniers disparaissent en réoxydant Pu IV ou Pu V ou en réagissant sur l'eau oxygénée. Ainsi, même si les ions Cl^- n'empêchent pas complètement la formation de H_2O_2, celle-ci est détruite par les atomes de chlore.

Tous ces facteurs tendent à diminuer le rendement de réduction. Il est à noter que Rabideau (6) a trouvé le même effet inhibiteur pour la réduction par les rayons α.

c) Action des rayons gamma sur les solutions chlorhydriques de plutonium de valence III et IV.

Si on examine le spectre d'une solution de Pu III (4.10^{-3}M) irradiée en présence d'air et en solution chlorhydrique 0,5 N, on observe une diminution de la concentration en ions trivalents et l'apparition de plutonium tétravalent. Pour une dose absorbée de 45.10^{18}eV/cm^3, les deux pics (à 565 et 605 mμ) caractéristiques de la valence III et initialement de même hauteur deviennent inégaux (fig. 28). On sait que la présence de Pu IV renforce, en effet, l'absorption à 565 mμ. Pourtant le spectre n'indique aucun des maxima caractéristiques des ions Pu^{4+} mais présente, au contraire, un nouveau pic à 495 mμ qui caractérise la présence du complexe peroxydé brun de la valence IV (23). Une forte absorption dans la région de 400 à 600 mμ révèle également la présence de formes polymères du plutonium tétravalent.

Kraus (25) a montré, en effet, que la transformation irréversible de Pu^{4+} en polymères pouvait avoir lieu à un pH inférieur à celui de l'hydrolyse et que ceux-ci absorbaient à 400 mμ avec un coefficient d'extinction six fois supérieur à celui des ions monomères Pu^{4+}. Cette absorption s'ajoute à celle du peroxyde pour les faibles longueurs d'onde mais la région de 600 mμ permet de les différencier car le peroxyde y est transparent (23).

L'irradiation de solution de Pu IV confirme les résultats précédents. Avec une dose de 45.10^{18}eV/cm^3, on observe peu de modifications, excepté l'apparition d'un épaulement à 495 mμ et d'une forte absorption aux faibles longueurs d'onde. Il se forme probablement un peroxyde qui conduit ensuite à un produit hydrolysé.

L'oxydation des ions Pu^{3+} se passe donc vraisemblablement en deux temps : les atomes de chlore produits par les radicaux OH oxydent Pu^{3+} en Pu^{4+} comme cela a été observé par R.E. Connick et Mc Vey (39) ; puis l'eau oxygénée forme un peroxyde de la valence IV.

d) Action des rayons gamma sur les solutions nitriques de plutonium.

Aucun effet mesurable n'est décelé lorsqu'on irradie jusqu'à des doses de $1,8.10^{20}$eV/cm^3 des solutions nitriques aussi bien de Pu VI pur que de mélanges en proportions diverses de Pu VI et de Pu IV. Des essais ont été faits pour des concentrations de 0,5 N et 1,5 N en HNO_3 et 3.10^{-3}M, 5.10^{-3}M et 10^{-2}M en plutonium. Ils sont tous négatifs. Par contre, on observe une oxydation de Pu^{3+} par ces rayons gamma, accompagnée d'une auto-oxydation par les rayons α du plutonium. La transformation de la valence III en valence IV en milieu nitrique est rapide.

On verra plus loin l'action des rayons α, mais on peut déjà remarquer que l'influence des ions NO_3^- modifie les effets des rayonnements sur les solutions de plutonium. Ceci n'a rien d'étonnant car les ions NO_3^- réagissent très facilement, aussi bien par effet indirect avec l'hydrogène atomique que par absorption directe de l'énergie. Dans les deux cas, les nitrites sont formés en passant par l'intermédiaire de NO (41).

En l'absence de tout autre soluté, NO_2^- est réoxydé par les radicaux OH et l'effet final est faible. Mais on sait par exemple que les ions cériques sont réduits par ces nitrites. Pour déterminer le rendement de formation de NO_2^-, on ajoute habituellement des ions cériques qui réoxydent les nitrites. La réduction des ions cériques devient égale à :

$$G(Ce\ III) = 2\,G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH} + G_{NO_2^-}$$

Au contraire, dans notre cas, les irradiations de solutions nitriques de plutonium conduisent non à la réduction des ions plutonyle mais à l'oxydation du plutonium trivalent. Connick et Mc Vey (42) ont montré que NO et NO_2^- catalysaient l'oxydation de Pu^{3+} par les nitrates. On peut donc comprendre que la présence de NO_3^- et, par conséquent, celle de ses produits de radiolyse NO et NO_2^-, loin de favoriser la réduction de Pu VI, aura pour effet une oxydation rapide de Pu^{3+} en Pu^{4+}.

CHAPITRE IV

ACTION DES RAYONS ALPHA

I - AUTOREDUCTION -

La réduction des ions plutonyle en solution acide par leur propre rayonnement α a été observée dès les premières études sur les états de valence de l'élément en milieu perchlorique (4) (6), chlorhydrique (4) et récemment en solution sulfurique (7) et nitrique (43).

a) Solutions d'acide sulfurique.

Nous avons fait un grand nombre d'expériences sur l'autoréduction en solutions d'acide sulfurique, à la fois pour rechercher le comportement précis de Pu VI sous l'influence du rayonnement α, et pour permettre de faire les corrections nécessaires lorsqu'on irradiait les solutions aux rayons gamma de ^{60}Co ou aux rayons α du polonium.

Comme nous le verrons au chapitre suivant, les résultats de l'irradiation des solutions de plutonium VI par les rayons α du polonium sont rendus compliqués par l'accumulation d'eau oxygénée, dont la vitesse de réaction sur Pu VI est plus lente que la vitesse de formation par le rayonnement. Le fait d'avoir des débits de dose beaucoup plus faibles avec les rayons α du plutonium lui-même diminue la vitesse de formation de H_2O_2 dont l'accumulation ne s'observe que pour des solutions très acides (4N en H_2SO_4). Ceci se traduit alors par des périodes d'induction. Pour les acidités plus faibles, elles n'existent ni pour la réduction de Pu VI ni pour la formation de Pu IV, sauf si on ajoute des ions sulfate.

Pour suivre l'autoréduction, nous avons surtout mesuré l'apparition du plutonium de valence IV, comme l'indiquent les courbes représentées sur les figures 29 qui résument un grand nombre d'expériences.

Pour des solutions de concentration 2 à 5.10^{-3} M, le rendement de formation de Pu IV est égal à environ 1,6 lorsque la concentration en H_2SO_4 varie entre 0,3 et 0,8 M (fig. 29). L'indépendance de la concentration en plutonium indique ou bien que le rendement est effectivement indépendant à la fois de la concentration et du débit de dose, ou bien que les deux influences se compensent. L'analyse de gaz pratiquée sur des solutions dégazées conduit à un rendement en hydrogène de 1,6, mais le rendement en O_2 est généralement plus faible. On en verra les raisons à propos de l'action des rayons α du polonium.

L'addition d'ions sulfate, en maintenant l'acidité à 0,2 N, conduit à une diminution du rendement initial de formation de Pu IV. On a vu à ce propos (chap. II. § I) que le même effet était observé pour la réaction de H_2O_2 sur PuO_2^{++}. En présence d'ions HSO_4^- en quantité importante, la dismutation de PuO_2^+ est inhibée.

Pour des solutions normales en H_2SO_4, le rendement de réduction n'est plus égal qu'à 1,2 (fig. 30) et pour H_2SO_4 4 N, on observe une période de 40 jours d'induction correspondant à une dose absorbée de 60.10^{18} eV/cm^3.

b) Autoréduction en solution perchlorique.

Nous avons confirmé les résultats de Kasha (4) sur l'autoréduction en solution perchlorique. Cet auteur trouve une vitesse constante de réduction $\alpha = 0,0128$ équivalent réduit par jour. On en déduit la valeur du rendement en unités G à l'aide de la relation :

$$G = \frac{100.T}{E_\alpha . 0,693} . \alpha = 3,19$$

où : T est la période de ^{239}Pu ($8,89.10^6$ j)

et : $E_\alpha = 5,14.10^6$ eV l'énergie de la particule α.

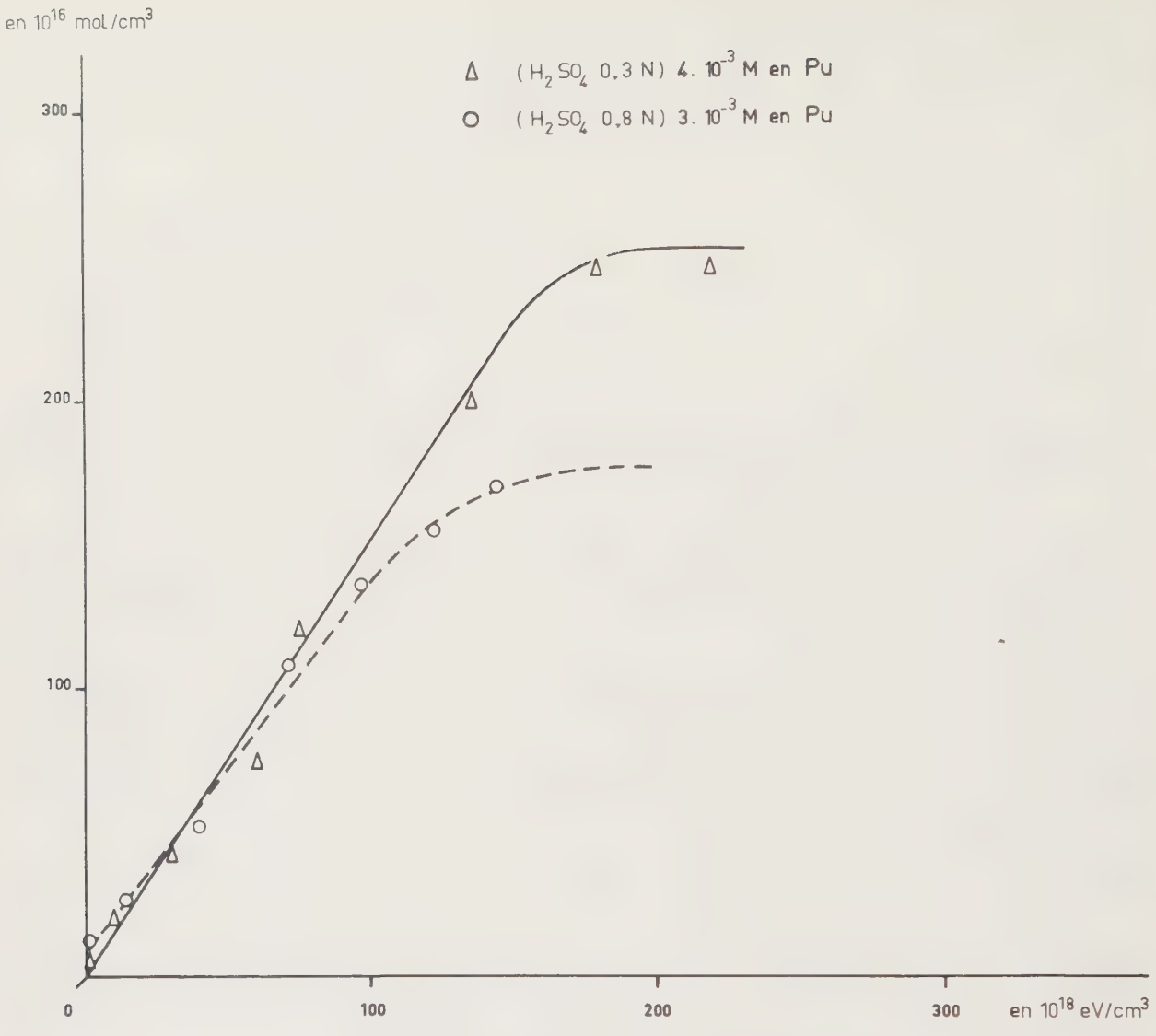


Figure 29 - Formation de Pu IV par autoréduction.

Nos expériences ont donné un rendement de réduction identique $G_{Eq.} = 3,2$.

De plus, cette réduction a été mesurée en absence d'air et les rendements de disparition de Pu VI et de formation d'hydrogène gazeux sont égaux à 1,6. L'étude des effets des rayons α du polonium a confirmé ces résultats.

c) Enfin, l'observation de solutions d'ions plutonyle (4.10^{-3} M) en milieux nitrique et chlorhydrique 0,5 N révèle aucune autoréduction mesurable pendant plus d'une semaine.

Les résultats de l'autoréduction ne sont pas essentiellement différents de ceux obtenus avec addition de polonium. Seul le débit de dose est plus faible. On trouvera donc plus loin l'interprétation pour l'ensemble des effets des rayons α, que ceux-ci proviennent du plutonium ou du polonium ajouté.

II - ACTION DES RAYONS α DU POLONIUM SUR LES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE -

a) Irradiation et conditions de mesures. Influence de l'intensité.

Les solutions de plutonium contenant du polonium ont été entièrement préparées en enceintes étanches. On évapore à sec une solution nitrique de polonium qui est ensuite reprise par la solution de plu-

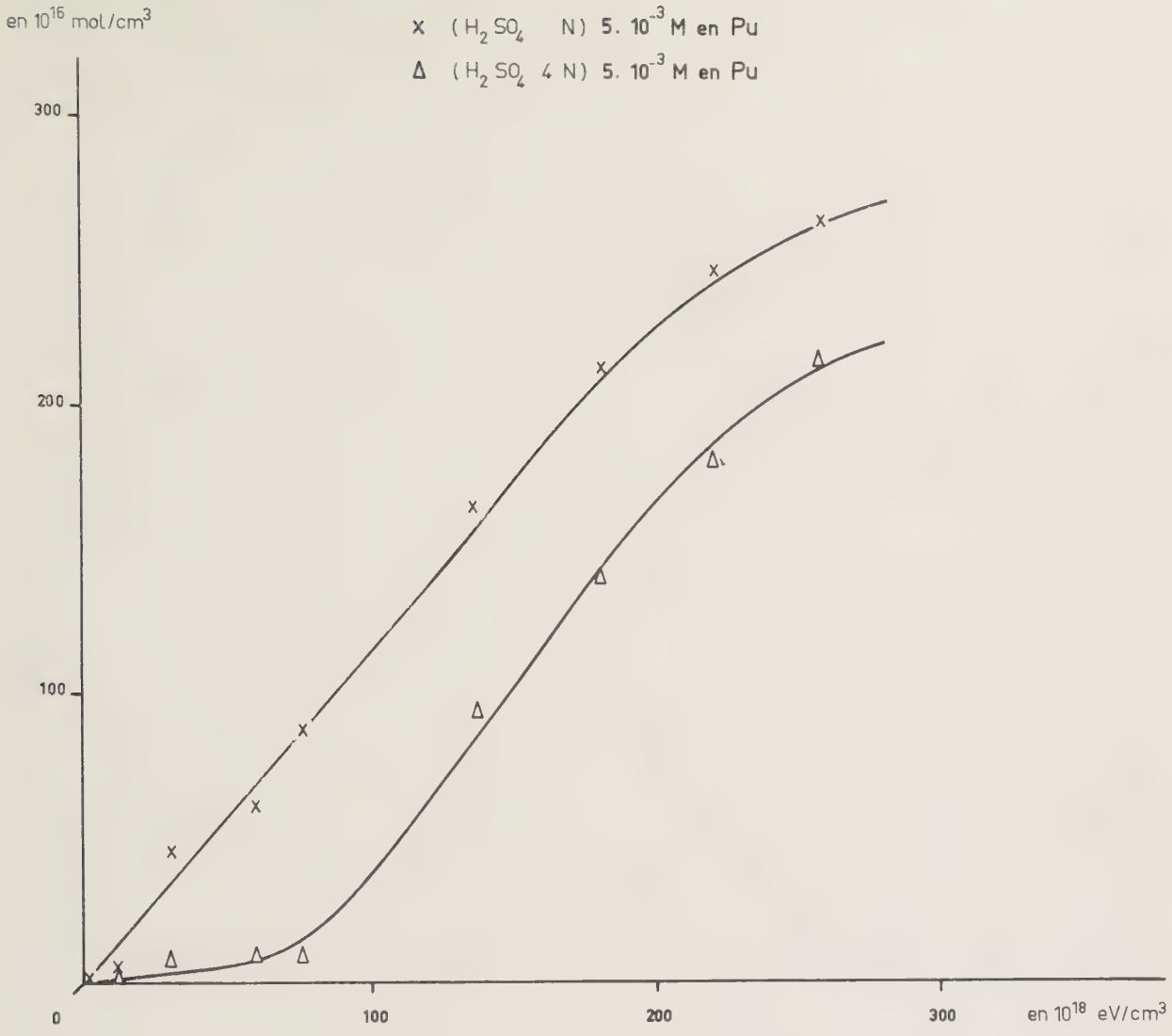


Figure 30 - Formation de Pu IV par autoréduction.

tonium à étudier. La quantité de polonium dissous a varié selon les expériences entre 0, 1 et 1 mc par cm^3. L'action des rayons α du plutonium est faible devant celle des rayons α du polonium. Cependant, nous avons calculé la dose totale d'irradiation en ajoutant la dose cédée par les rayons α du plutonium à celle qui est due au polonium, puisque leurs énergies, très voisines, sont égales à 5, 3 MeV pour le polonium et 5, 14 pour le plutonium. S'il y a un effet d'intensité, cette correction est plus rigoureuse que la comparaison à un témoin irradié seulement aux rayons α du plutonium.

Nous avons observé dès le début une influence de la concentration en polonium sur les rendements de réduction de Pu IV. Pour de faibles quantités de ce radioélément, c'est-à-dire pour des débits de dose peu élevés, les rendements sont plus grands que pour les très forts débits. Ainsi ils baissent pour les solutions 0, 2 N en H_2SO_4, lorsque la dose par heure et par cm^3 dépasse $0,8.10^{18}$eV. Pour des débits de dose plus faibles, ils restent constants. Cette limite varie d'ailleurs selon la concentration en H_2SO_4.

Les résultats obtenus par irradiations aux rayons γ et les expériences faites avec addition d'eau oxygénée font attribuer cet effet à la vitesse d'accumulation et de réaction de l'eau oxygénée produite par le rayonnement alpha. Si la dose est délivrée en un temps court, l'eau oxygénée formée n'a pas le temps de réagir avec le plutonium et s'accumule dans la solution avec formation à la longue de peroxyde. Les résultats sont donc plus clairs aux débits de dose plus faibles.

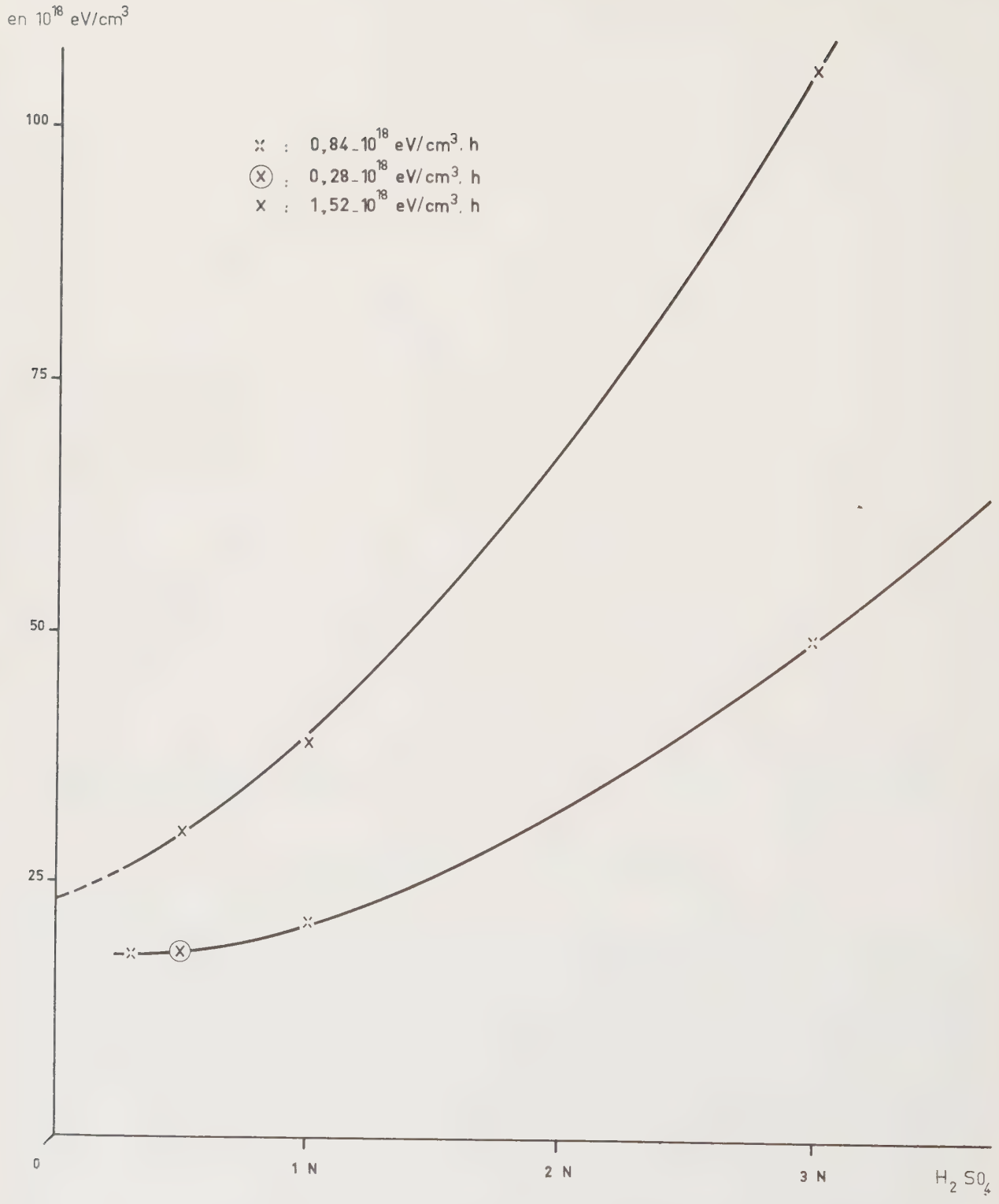


Figure 31 - Variation de la dose d'induction en fonction de l'acidité.

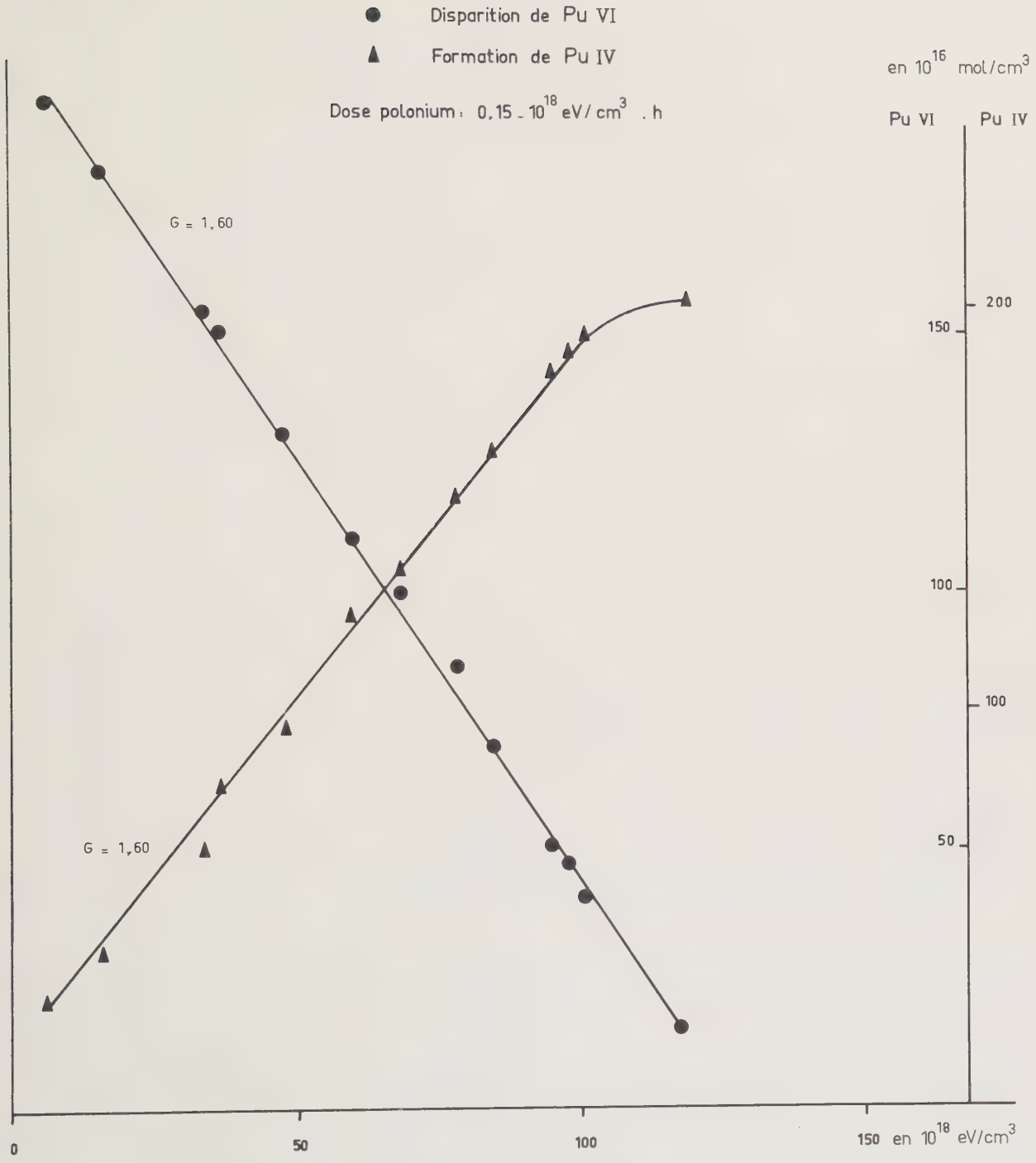


Figure 32 - Réduction Pu VI par les rayons α (H_2SO_4 0,23 N) 3,4.10^{-3} M.

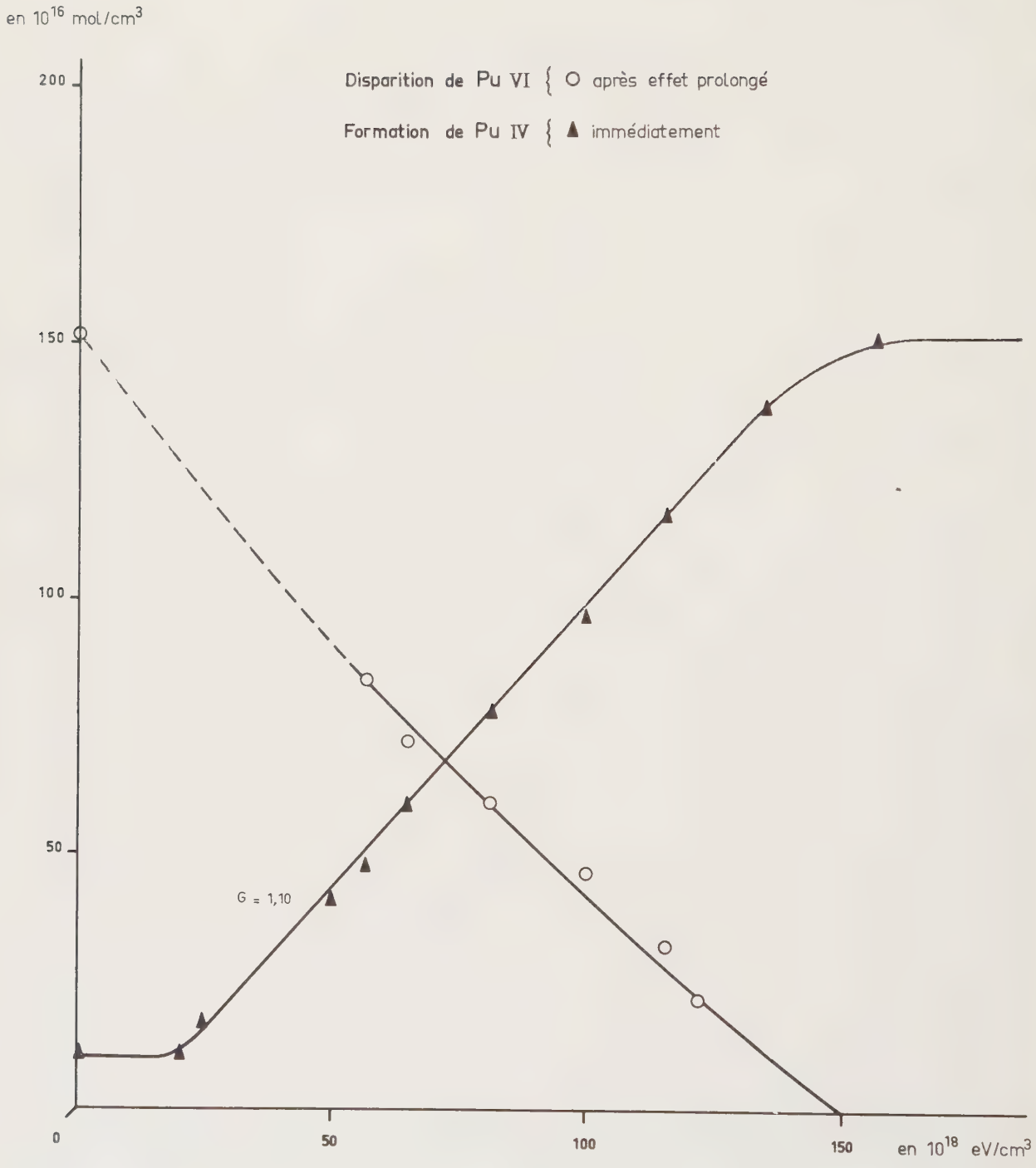


Figure 33 - Dose polonium (H_2SO_4 0,3 N) : 0,84.10^{18}eV/cm^3.h.

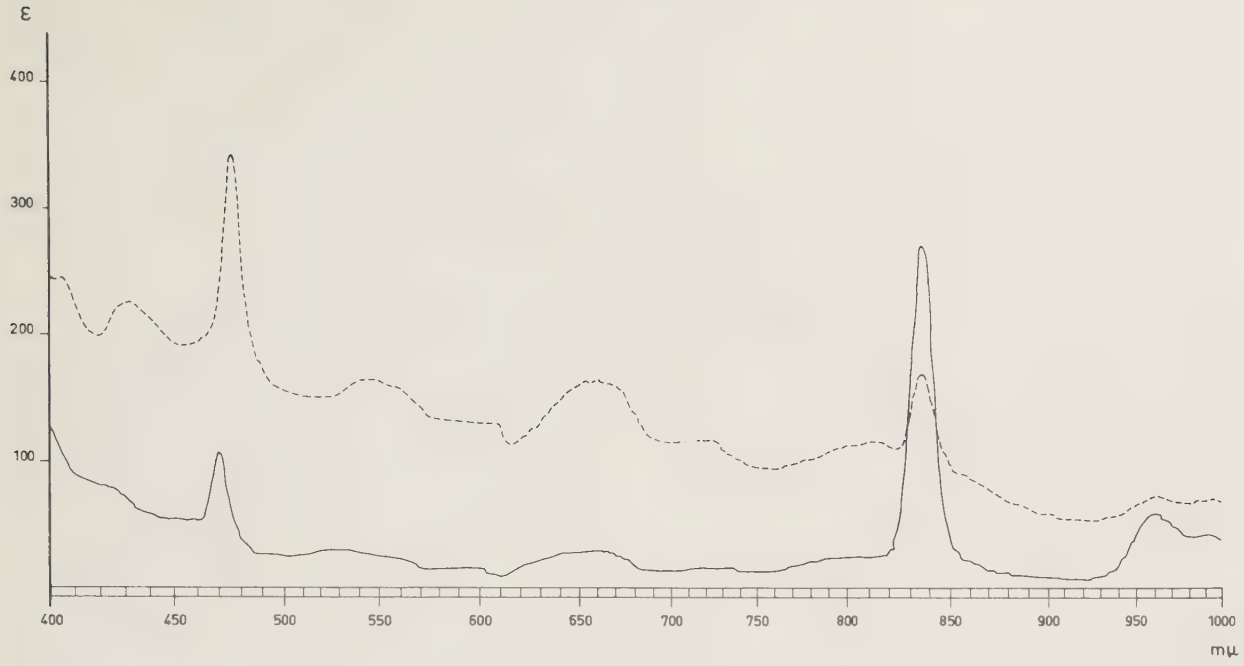


Figure 34

Dans certains cas, on observe une période d'induction totale pendant laquelle le plutonium VI lui-même reste inchangé. En général la durée de cette période est plus longue pour l'apparition de la valence IV, ce qui correspond probablement à une certaine stabilité de la valence V formée d'abord. Cette période d'induction est cependant essentiellement liée à la vitesse de réaction de l'eau oxygénée. Elle est d'autant plus longue que la concentration en H_2SO_4 est plus grande. D'autre part, la dose-seuil, à partir de laquelle la réaction commence, est d'autant plus élevée que le débit de dose est plus fort (fig. 31). Ainsi le début de la réduction de Pu VI dépend moins de la dose reçue que du temps qui s'est écoulé depuis le début de l'irradiation.

On se rend compte que les résultats sont perturbés par une réaction secondaire relativement faible.

b) Réduction de Pu VI en solution sulfurique 0, 2 N.

Avec un débit de $0,15.10^{18}$eV par heure, on obtient des courbes de disparition de Pu VI et d'apparition de Pu IV représentées sur la figure 32. Le rendement de réduction reste constant jusqu'à disparition presque complète du plutonium hexavalent et est égal au rendement de formation de Pu IV. Il est de 1, 6, soit 3, 2 équivalents réduits par 100 eV.

La période d'induction est négligeable et la présence de Pu V n'est pas observable en raison du faible débit de dose qui conduit à une réduction lente devant la vitesse de dismutation. On verra qu'avec un débit plus fort on peut, par contre, déceler la présence de PuO_2^+.

Pour des expériences en absence d'air, on trouve le même rendement de réduction et une valeur de $G(H_2) = G(O_2) = 1, 6$.

Lorsqu'on opère avec un débit de dose plus élevé ($0,8.10^{18}$eV/cm^3.h), on observe une période d'induction correspondant à une dose de 25.10^{18}eV/cm^3 ; le rendement de réduction G(Pu VI ⟶ Pu IV) est ensuite de 1, 1 (2, 2 équivalents par 100 eV) comme on le constate sur la figure 33. Sur le spectre d'absorption des solutions irradiées au polonium en absence d'air, on observe que l'ensemble du spectre s'élève notablement pour toutes les longueurs d'onde (fig. 34). Il faut, d'une part, en tenir compte pour la mesure de la densité optique à une longueur d'onde déterminée (480 ou 840 mμ) et, d'autre part, remarquer que ce phénomène est probablement dû à la formation d'un précipité très ténu de peroxyde, signalée dans le chapitre traitant de l'action de l'eau oxygénée.

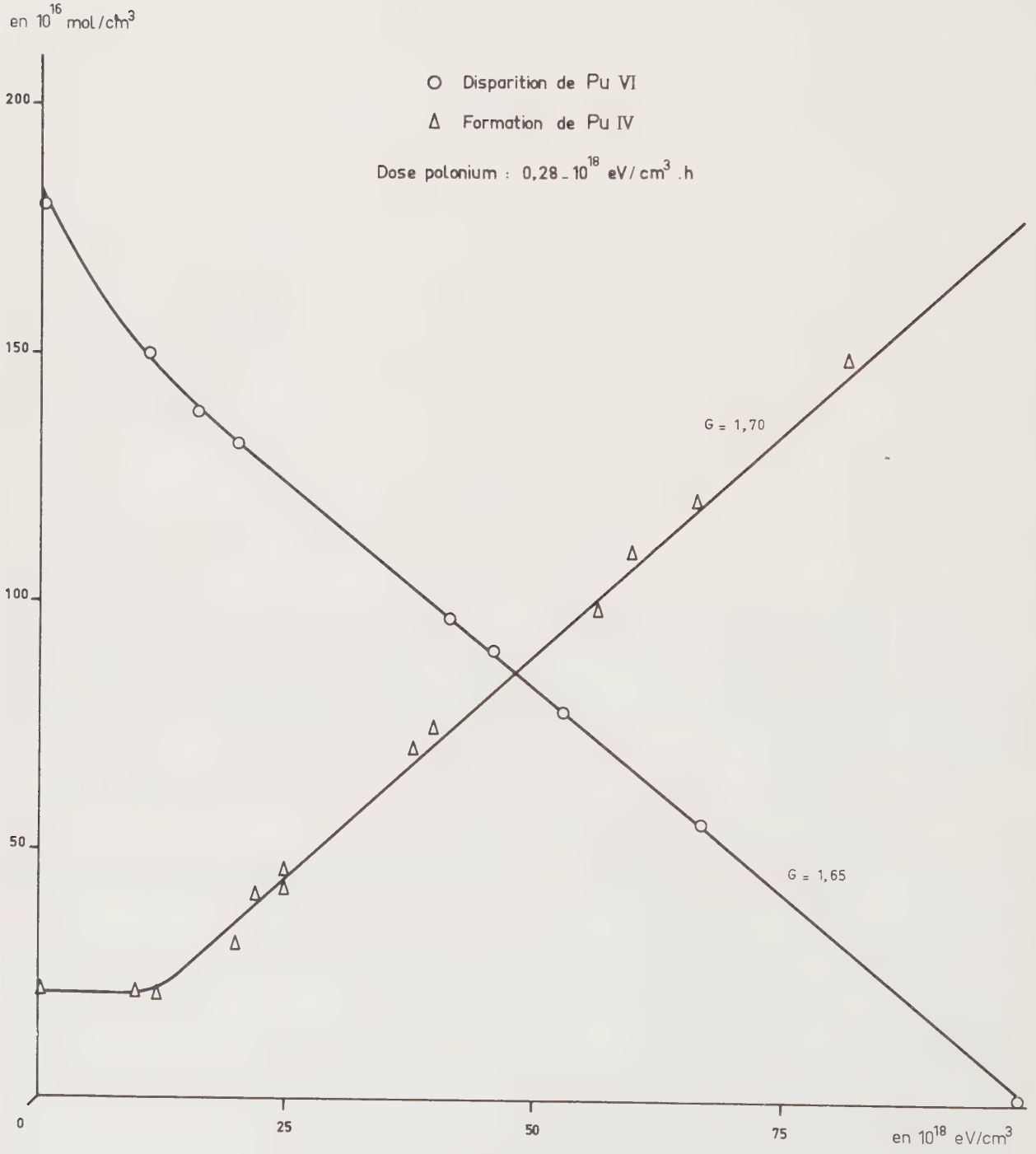


Figure 35 - Réduction Pu VI par rayons α (H_2SO_4 0, 5 N) 4.10^{-3}M.

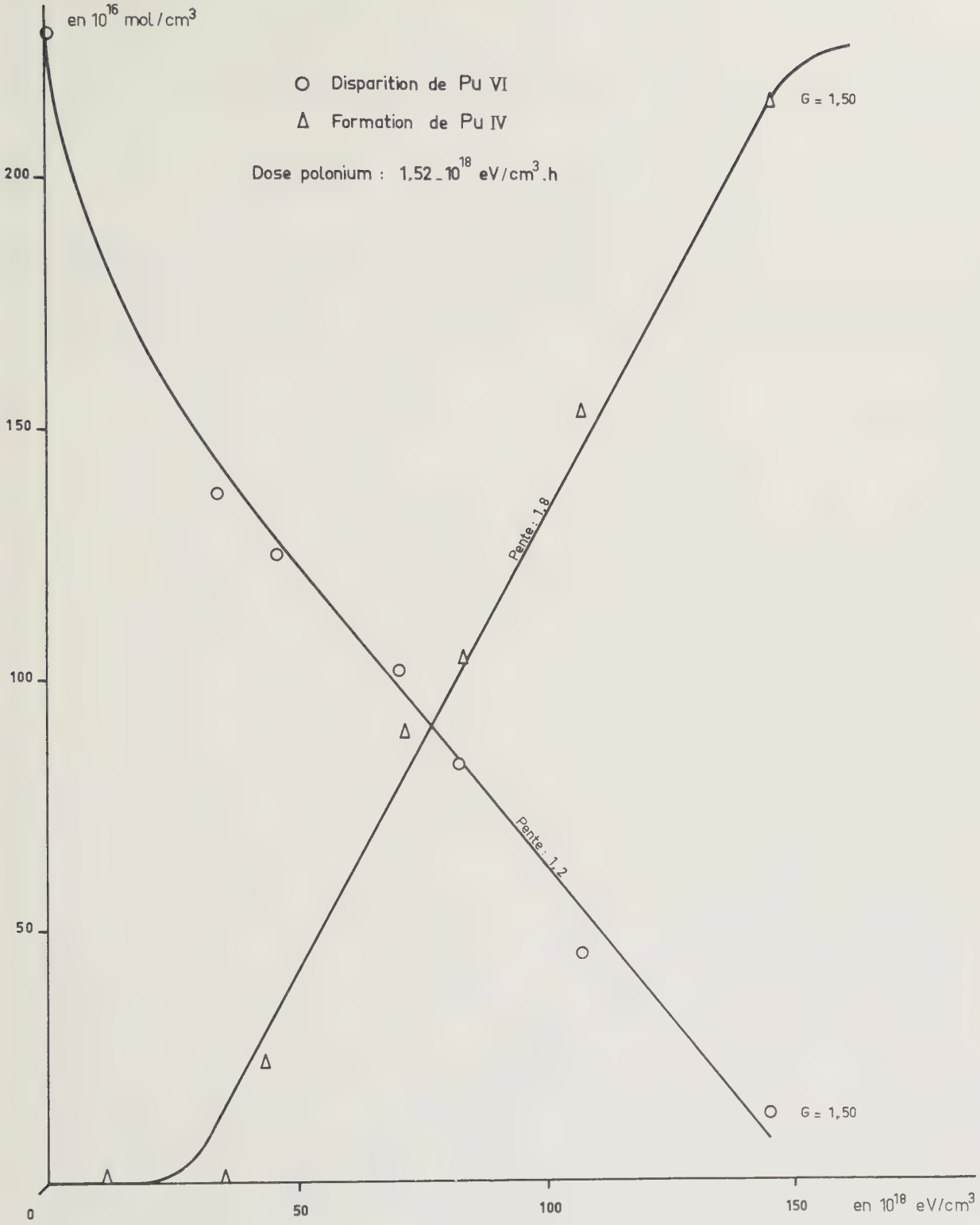


Figure 36 - Réduction Pu VI par rayons α (H_2SO_4 0, 5 N) 4.10^{-3} M.

c) Solutions 0,5 à 0,8 N en H_2SO_4.

Pour un débit de dose inférieur à 10^{18}eV/cm^3.h, la réduction de Pu VI en Pu IV présente une période d'induction presque négligeable lorsque la concentration en Pu VI est supérieure à 3.10^{-3}M. Le plutonium IV ne se forme pas immédiatement et pendant cette courte période la disparition de Pu VI est rapide. Ensuite la valence VI est réduite avec un rendement de 1,6 tandis que celui de formation de Pu IV est légèrement plus important ; mais, compte tenu de la dismutation du plutonium pentavalent accumulé pendant l'induction, on obtient finalement un rendement de 1,65 pour la transformation de Pu VI en Pu IV (fig. 35).

Pour les solutions irradiées en absence d'air, les résultats sont les mêmes qu'en présence d'air. Les rendements $G(O_2)$ et $G(H_2)$ sont égaux à 1,6.

Pour un débit de dose plus fort ($1,5.10^{18}$eV/cm^3.h), le rendement de la réduction de Pu VI en Pu IV n'est plus que de 1,2 (2,4 équivalents) (fig. 36) et les spectres indiquent la présence de peroxyde. On a vu qu'il n'est pas possible de faire une détermination quantitative de ce composé. L'analyse de gaz conduite sur des solutions irradiées en absence d'air donne un rendement $G(H_2) = 1,65$, quelle que soit la dose, mais le rendement en O_2 est variable. Il est donc probable que l'eau oxygénée produite par les rayons α agit à la fois comme réducteur de Pu VI en dégageant de l'oxygène et comme agent de formation de peroxyde de la valence IV.

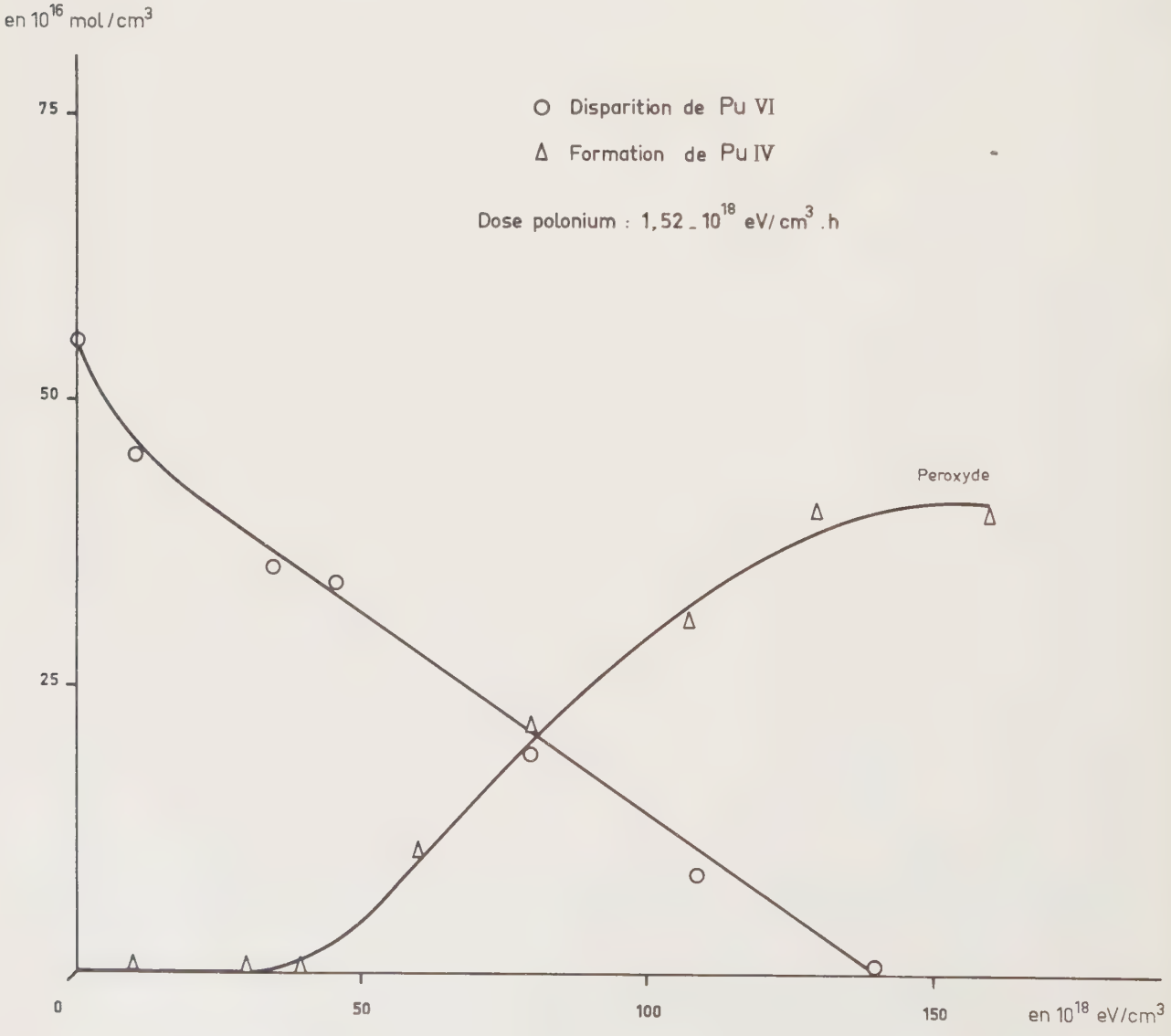


Figure 37 - Réduction Pu VI par rayons α (H_2SO_4 0,5 N) 10^{-3}M.

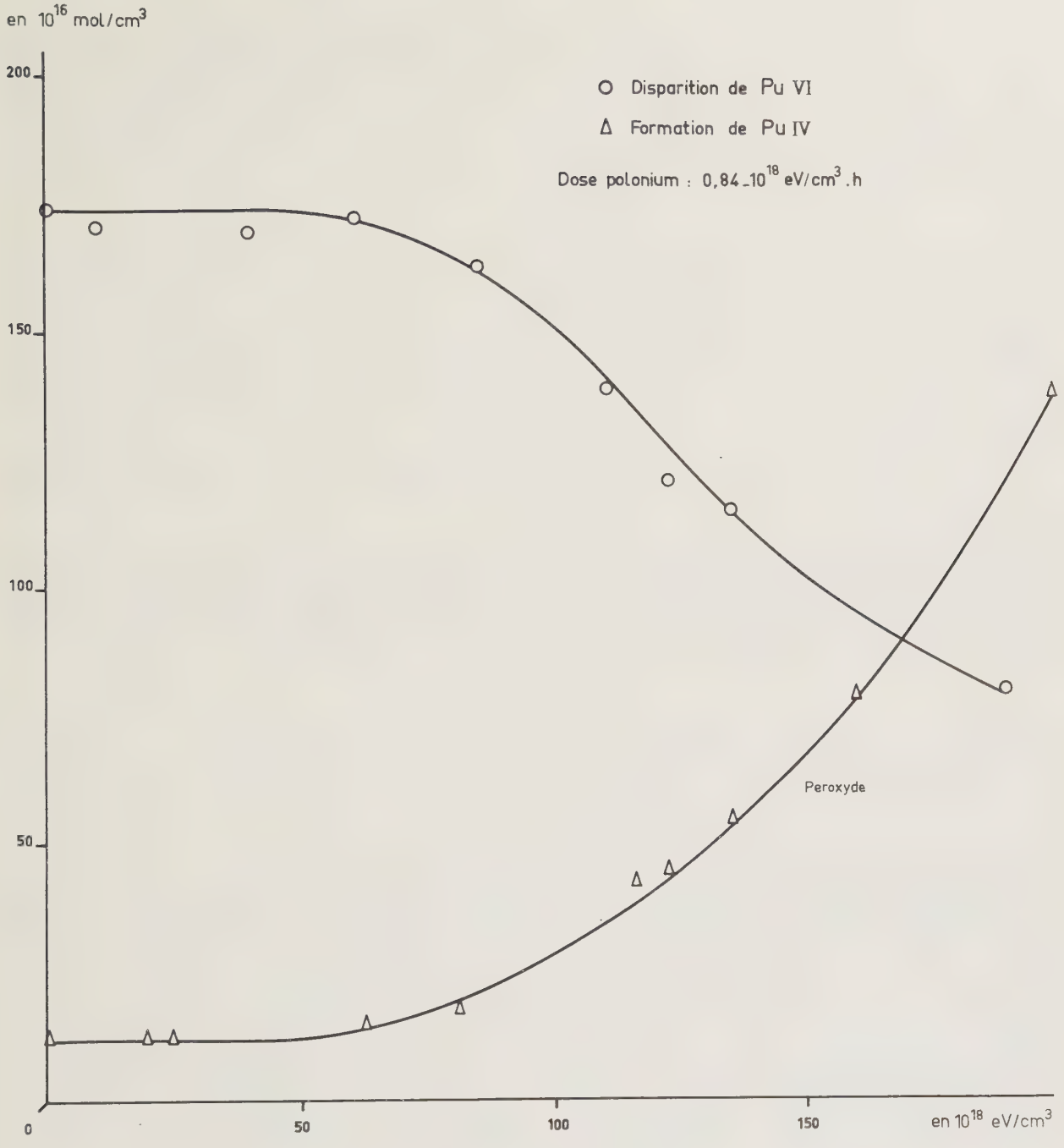


Figure 38 - Réduction Pu VI par rayons α (H_2SO_4 3 N) 3.10^{-3}M.

Lorsque la concentration en plutonium VI est seulement de 10^{-3} M, la période d'induction devient importante ainsi que la formation de peroxyde. Il semble donc que l'eau oxygénée produite par le rayonnement réagit d'autant plus lentement que la concentration en Pu VI présent est plus faible (fig. 37).

d) Solutions H_2SO_4 3 N.

Pour les solutions contenant une grande concentration en acide sulfurique, la période d'induction se poursuit jusqu'à une dose de 6.10^{19} eV/cm^3 aussi bien pour la disparition de Pu VI que pour la formation de Pu IV. Au delà, de cette période, le rendement instantané déterminé par la tangente au point considéré peut atteindre 2,4 équivalents au maximum, le rendement moyen étant naturellement plus faible comme l'illustre la figure 38, obtenue avec un débit de $0,84.10^{18}$ eV/cm^3. On observe sur tous les spectres l'indication de formation de peroxyde. Pour un débit plus fort de $1,51.10^{18}$ eV/cm^3.h la période d'induction est identique, ce qui correspond à une dose environ deux fois plus forte pendant laquelle aucune réaction ne se manifeste.

III - INTERPRETATION DES RESULTATS SUR L'ACTION DES RAYONS α EN MILIEU SULFURIQUE -

La difficulté principale, pour interpréter les effets des rayons α, provient de l'action lente de l'eau oxygénée. En effet, le mode d'irradiation par dissolution du polonium dans la solution interdit l'observation de la mesure d'effets prolongés, comme dans le cas des rayons gamma, et les résultats obtenus représentent la somme d'effets immédiats et d'une action lente qui provient de l'eau oxygénée accumulée précédemment. D'autre part, la formation complexe de peroxyde de plutonium tétravalent, en quantité que nous n'avons pas pu mesurer, complique à la fois les mesures spectrophotométriques et l'interprétation des résultats.

Cette formation n'a pas été observée avec les rayons γ, probablement parce que la concentration locale en eau oxygénée produite par ce rayonnement est très inférieure à celle qu'existe le long des trajectoires alpha.

On admet que les rayons α produisent, dans les solutions aqueuses, principalement de l'eau oxygénée, de l'hydrogène moléculaire et (avec des rendements beaucoup plus faibles) des radicaux OH et des atomes H. Lorsque l'eau oxygénée et les radicaux réagissent rapidement sur le corps dissous, on néglige complètement l'interaction de ces produits entre eux. Mais si par exemple H_2O_2 et OH réagissent lentement avec le soluté, ce qui est probable dans le cas du plutonium, la réaction :

$$H_2O_2 + OH \longrightarrow H_2O + HO_2 \qquad (1)$$

peut avoir lieu à un certain degré dans les trajectoires (44)(45).

On écrit alors que :

$$G(-H_2O) = 2\,G_{H_2O_2} + G_{OH} + 2\,G_{HO_2} = 2\,G_{H_2} - G_{HO_2} + G_H$$

en considérant que HO_2, comme H_2O_2 et OH, est un produit primaire.

La réduction de Pu VI est accompagnée, au moins pour les solutions peu acides, de la réoxydation de Pu IV (ou Pu V) par OH. Par conséquent les deux réactions :

$$H_2O_2 + \text{Pu VI} \longrightarrow \text{Pu IV} + O_2 + 2\,H^+ \quad (2 \text{ équiv. réduits})$$

$$OH + \text{Pu IV} \longrightarrow \text{Pu V} + OH^- \qquad (1 \text{ équiv. oxydé})$$

sont strictement équivalentes à :

$$H_2O_2 + OH \longrightarrow HO_2$$

$$HO_2 + \text{Pu VI} \longrightarrow \text{Pu V} + H^+ + O_2$$

puisqu'elles conduisent toutes deux à 1 équivalent réduit pour une molécule H_2O_2 et un radical OH disparus.

Les résultats les plus faciles à interpréter quantitativement sont ceux obtenus en solution H_2SO_4 0,2 et 0,5 N, lorsque la courte période d'induction pour l'apparition de Pu IV est terminée. On observe alors un rendement de disparition de Pu VI de $1,6 \pm 0,1$ et de formation de Pu IV de $1,5 \pm 0,1$. La formation d'oxygène a lieu avec un rendement instantané de 1,5. Pour ces conditions de dose on peut penser que l'eau oxygénée produite conduit à la réduction de Pu VI et que la formation de peroxyde de Pu IV est négligeable.

En supposant, comme on l'a fait pour les rayons gamma, que l'hydrogène atomique, l'eau oxygénée et les radicaux HO_2 réduisent Pu VI, et que les radicaux OH oxydent Pu V ou Pu IV, on a :

$$2\,G(Pu\ IV) = G_H + 2\,G_{H_2O_2} + G_{HO_2} - G_{OH} = 3,0 \pm 0,2 \qquad (2)$$

L'oxygène est produite par H_2O_2 et par HO_2

$$G(O_2) = G_{H_2O_2} + G_{HO_2} = 1,5 \pm 0,1 \qquad (3)$$

Enfin le bilan s'écrit :

$$2\,G_{H_2} + G_H = 2\,G_{H_2O_2} + G_{OH} + 3\,G_{HO_2} \qquad (4)$$

Le rendement G_{H_2} est donné par la mesure de l'hydrogène dégagé $G(H_2) = 1,6$.

L'équation (4) devient donc :

$$3,2 = 2\,G_{H_2O_2} + G_{OH} + 3\,G_{HO_2} - G_H$$

En ajoutant (2) et (4), on obtient :

$$G_{H_2O_2} + G_{HO_2} = 1,55$$

qui est en accord avec la mesure de l'oxygène exprimée en (3).

En retranchant (2) de (4), on obtient :

$$G_{OH} + G_{HO_2} - G_H = 0,1$$

On n'a pas ici la possibilité de mesurer G_{HO_2}. Cependant divers auteurs (44) (37) (45) sont d'accord pour considérer que la réaction (1) a lieu avec un rendement compris entre 0,2 et 0,25 lorsque les radicaux OH ne réagissent pas rapidement avec le corps dissous.

En adoptant la valeur de 0,2, on a :

$$G_H - G_{OH} = 0,1$$

On peut donc déduire des expériences précédentes :

1°) le rendement $G_{H_2O_2} + G_{HO_2}$ est de 1,55 et la valeur probable de $G_{H_2O_2}$ est égale à 1,35 en supposant $G_{HO_2} = 0,20$. Ceci est en accord avec les résultats obtenus récemment sur le cérium (37) ;

2°) la différence $G_H - G_{OH} = 0,10$ est faible. On retrouvera une confirmation de ces résultats en solution perchlorique.

En solution d'acide sulfurique 3 N, on a observé comme pour les rayons γ une importante période d'induction. On sait déjà que dans ces conditions d'acidité l'action de l'eau oxygénée, aussi bien sur les ions Pu VI que Pu IV, est extrêmement complexe. Sa vitesse dépend en particulier de la concentration en H_2O_2 et la réaction n'est pas totale. Pendant la période d'induction, il s'accumule probablement un intermédiaire qui n'est pas de l'eau oxygénée libre, mais peut-être un peroxyde ou un complexe de l'eau oxygénée et du plutonium à la valence IV ou même à la valence V ou VI. Ce composé pourrait s'accumuler et atteindre une concentration relativement importante qui rend possible une réaction rapide. Une explication du même type a déjà été proposée pour l'autoréduction de l'américium. Gunn (46) a observé une période d'induction suivie d'une réduction des ions AmO_2^+. Il l'attribue à l'accumulation préalable d'eau oxygénée. En ajoutant $Zr(ClO_4)_4$ qui forme des complexes avec H_2O_2, il constate que la vitesse d'autoréduction devient sept fois plus faible. Il est vraisemblable que, dans notre cas, l'eau oxygénée joue le même rôle complexant sur Pu^{4+} que sur le zirconium ; mais lorsque la concentration de ce complexe devient importante, sa dissociation libère de l'eau oxygénée capable de réduire plus rapidement PuO_2^{++}.

IV - ACTION DES RAYONS α DU POLONIUM SUR LES SOLUTIONS PERCHLORIQUES DE PLUTONIUM HEXAVALENT, EN PRESENCE ET EN ABSENCE D'AIR -

Dans ce milieu, les rayons α, comme les rayons γ, réduisent le plutonium hexavalent en plutonium tétravalent. Pour de fortes doses, il se forme également du plutonium de valence III. Lorsque la concentration en acide perchlorique est faible (0,2 N), les résultats sont légèrement différents de ceux observés en solution sulfurique.

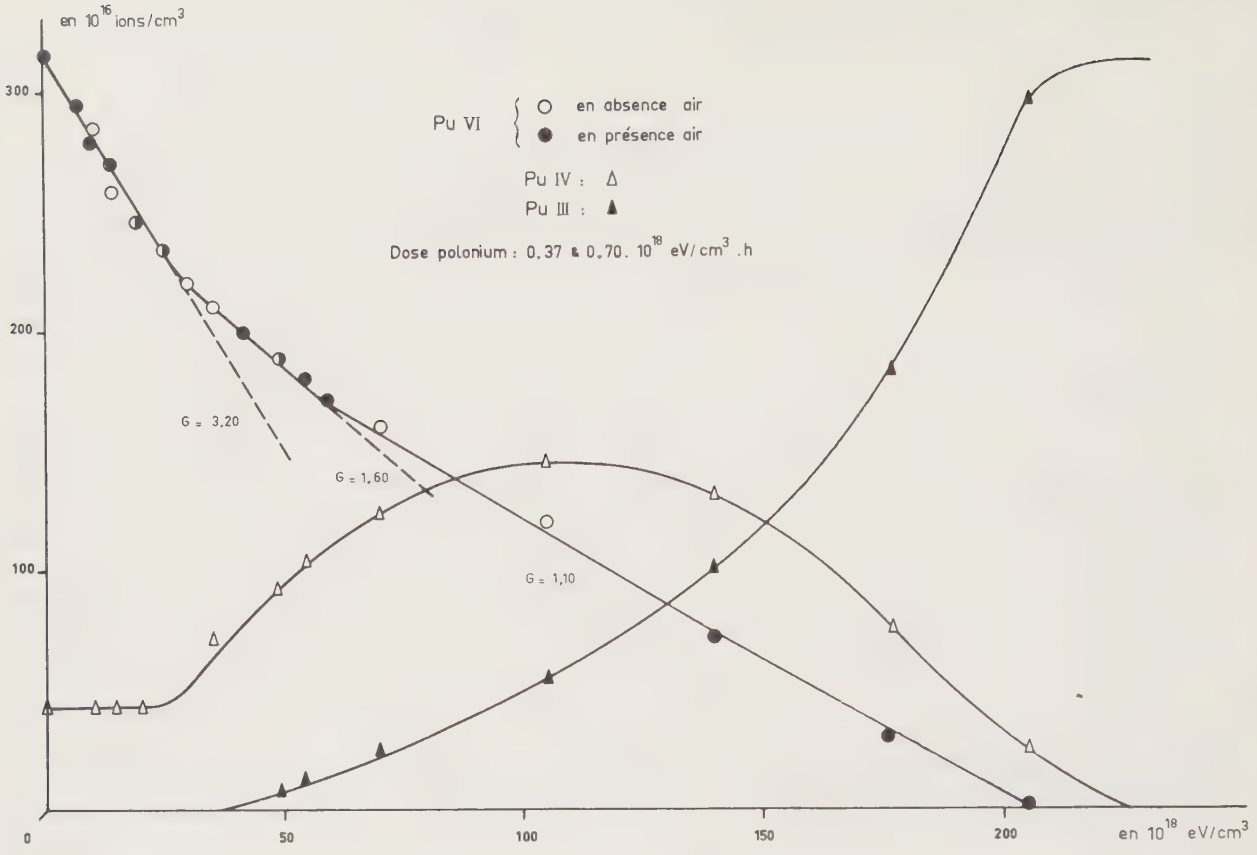


Figure 39 - Irradiation aux rayons α du polonium, de Pu VI en solution perchlorique 0,2 N.

La figure 39 illustre les données expérimentales obtenues pour une solution initiale de plutonium hexavalent de concentration 5.10^{-3}M.

Pour de très faibles doses, Pu IV ne se forme pas et le rendement de disparition de Pu VI est voisin de G = 3,2. Il faut supposer que, dans ces conditions, seul Pu V se forme puisqu'on n'observe aucune apparition de Pu IV ou de Pu III. Au delà d'une dose absorbée de 20.10^{18}eV/cm^3, Pu IV apparaît et le rendement de réduction du plutonium hexavalent devient égal à 1,6. Il correspond alors à 3,2 équivalents. Pour des doses supérieures à 70.10^{18}eV/cm^3, le rendement baisse à nouveau et devient égal à 1,1. Cette baisse s'accompagne de la formation de plutonium trivalent et on observe alors que tout le plutonium hexavalent se transforme en Pu III, la concentration en Pu IV restant stationnaire. Enfin, lorsque la quantité de Pu VI devient faible, Pu IV diminue à son tour et le plutonium est totalement réduit à la valence III.

La détermination des diverses valeurs instantanées du rendement de disparition de Pu VI est précise grâce au pic d'absorption à 840 mμ pour lequel l'absorption due aux autres valences est très faible. Par contre, l'évaluation des rendements de formation, aussi bien de Pu IV que de Pu III, est plus délicate. Les coefficients d'extinction à 480 et 605 mμ sont faibles et respectivement égaux à 30 et 33,8, d'autre part, PuO_2^{++} absorbe également à ces longueurs d'onde. Bien qu'on en ait tenu compte, les valeurs finalement indiquées sur les courbes sont déterminées à 10 ou 20 % près.

Une deuxième série d'expériences a été faite avec des solutions de Pu VI contenant initialement une certaine proportion de Pu IV (5.10^{-3}M et 10^{-3}M). On observe encore un rendement initial de 3,2 pour la disparition de PuO_2^{++} mais il devient rapidement égal à 1,1 en même temps que Pu III apparaît. On remarquera donc que la présence de plutonium tétravalent a supprimé la région intermédiaire où le rendement était de 1,6 et la transformation de Pu VI en Pu III se manifeste rapidement.

Le rendement de 1,1 correspond encore à 1,1 × 3 = 3,3 équivalents réduits par 100 eV, valeur très voisine du rendement initial (3,2) qui correspond à la réduction de Pu VI en Pu V.

En absence d'air, les résultats sont identiques comme l'attestent les points placés sur la courbe de la figure 39. Les rendements en hydrogène et oxygène ont été mesurés à diverses reprises et sont égaux à 1,6.

L'interprétation de ces résultats semble plus simple qu'en milieu sulfurique. On peut observer que le rendement de réduction reste égal à 3,2 équivalents par 100 eV quel que soit le terme de cette réduction (3,2 × 1 ou 1,6 × 2 et 1,1 × 3). Comme pour les solutions d'acide sulfurique, on peut l'attribuer à :

$$G_H - G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2} + G_{HO_2} = 3,2$$

Comme $G(H_2) = 1,6$, on écrit de même qu'en milieu sulfurique :

$$2\,G(H_2) = 2\,G_{H_2O_2} + G_{OH} + 3\,G_{HO_2} - G_H = 3,2$$

d'où :

$$G_{H_2O_2} + G_{HO_2} = 1,6$$

et de ces deux dernières équations, on tire :

$$G_{OH} + G_{HO_2} - G_H = 0$$

Dans quelques cas, la formation de peroxyde a été observée et le rendement d'oxygène est alors plus faible. Il reste difficile de fixer les conditions de formation et de décomposition de ce composé. En particulier, en fin de réduction, il ne reste plus que Pu III et un produit dont le spectre d'absorption ne présente pas de maxima prononcés mais a pour effet d'augmenter l'absorption à toutes les longueurs d'onde dans le visible.

V - ACTION DES RAYONS ALPHA SUR LES SOLUTIONS D'ACIDE NITRIQUE -

L'autoréduction des solutions de Pu VI a été étudiée en présence d'ions NO_3^- par Artioukhine et al. (43). Comme ces auteurs, nous avons trouvé qu'elle est très faible ou nulle (en HNO_3 0,6 N). En ajoutant du polonium, le résultat est également négatif jusqu'à une dose de 62.10^{18}eV/cm^3. On a alors irradié des solutions contenant un mélange de Pu VI et Pu IV. Artioukhine et al. ont observé, en effet, qu'après une certaine dose la réduction s'amorçait rapidement, et ils ont attribué cet effet à la présence de Pu IV qui se serait formé lentement. Selon ces auteurs, Pu IV serait facilement réduit en Pu III qui réagirait sur Pu VI. L'irradiation d'un mélange de Pu VI et de Pu IV devrait alors conduire au même effet. Le résultat que nous avons obtenu est cependant négatif, aussi bien par autoréduction que par irradiation aux rayons α du polonium.

La réduction s'amorce toutefois pour une dose de 50.10^{18}eV et les concentrations en Pu IV et Pu III augmentent à partir de 60.10^{18}eV. Il en résulte que non seulement la présence de Pu IV est nécessaire mais encore celle d'un autre produit (H_2O_2 ou peroxyde ou NO_2^-) qui s'accumule pendant le début de l'irradiation. Le système réactionnel est alors probablement très complexe et ne se prête guère à une interprétation quantitative simple.

On peut remarquer cependant que la réduction de PuO_2^{++} en PuO_2^+ par HNO_2 en solution diluée d'acide nitrique a été observée par Hindman et Ames (47). Connick (48) a interprété ces résultats en fonction de l'équilibre entre NO, HNO_2 et NO_3^-. Il est possible que l'accumulation de HNO_2 consécutive à l'action des rayons α sur NO_3^- conduise aux conditions d'équilibre nécessaires pour que la réduction par HNO_2 devienne rapide.

VI - RESUME DES EFFETS EN DIFFERENTS MILIEUX ACIDES DES RAYONS ALPHA -

L'action réductrice des rayons alpha sur les solutions d'ions plutonyle s'arrête à Pu IV en solution sulfurique ; elle se poursuit jusqu'à la valence III en milieu perchlorique. Enfin, elle est très fortement inhibée par HNO_3.

Si l'on augmente la concentration en ions HSO_4^- au delà de 1 N, la réduction ne commence qu'après une période d'induction importante au cours de laquelle s'accumule un produit intermédiaire, probablement du type peroxyde. La présence de peroxydes ou de formes complexes polymérisées a d'ailleurs été souvent décelée et diminue la précision des mesures de rendement.

Ces résultats s'interprêtent aussi bien en milieu sulfurique que perchlorique dilué selon le mécanisme habituellement admis pour les réductions par les rayons α. La réaction intratrajectoire :

$$H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$$

a lieu puisque les radicaux OH réagissent assez difficilement avec les valences inférieures du plutonium. Dans tous les cas, le rendement en hydrogène $G(H_2) = 1,6$ correspond au rendement moléculaire et l'on peut attribuer la réduction à :

$$G_H - G_{OH} + G_{HO_2} + 2\ G_{H_2O_2}$$

On en déduit que : $G_{HO_2} + G_{H_2O_2}$ est voisin de 1,60 et qu'en supposant $G_{HO_2} = 0,20$, la différence $G_H - G_{OH}$ est nulle ou très faible.

CONCLUSIONS

Les expériences qui ont été faites sur les solutions acides de sels de plutonium irradiées aux rayons gamma et alpha ont montré que les ions plutonyle étaient réduits par ces deux types de rayonnement. Alors qu'en solutions sulfurique et perchlorique le rendement est relativement important, les acides chlorhydrique et nitrique, même dilués, inhibent considérablement la réduction. La réaction s'arrête aux ions de valence IV en solution sulfurique et se poursuit jusqu'à la valence III en milieu perchlorique.

Par ailleurs, dans certaines conditions de concentration en ions HSO_4^- ou $HClO_4$ les rayons alpha provoquent la formation de peroxyde de plutonium.

Outre l'intérêt pratique de ces résultats quant à la conservation des solutions de plutonium sous rayonnement, on a mis en évidence quelques aspects particuliers intéressants des effets des rayonnements ionisants sur les ions du plutonium, tant du point de vue propriétés chimiques des différents ions, que du point de vue mécanisme de l'action des rayonnements sur les solutions aqueuses.

1°) L'action des rayons gamma sur les solutions diluées d'ions plutonyle, acidifiées soit par H_2SO_4 soit par $HClO_4$, a lieu en plusieurs étapes qui permettent d'observer tous les états de valence. Dans certaines conditions après l'irradiation, Pu V puis Pu IV et enfin, en milieu perchlorique, Pu III, apparaissent successivement. Une telle succession d'effets prolongés est rare dans les études sur les actions chimiques des rayonnements et mérite d'être soulignée. Grâce aux dosages spectrophotométriques de chaque état de valence (excepté Pu V), on observe les diverses dismutations succédant à la réduction par le rayonnement.

2°) La formation, in situ, à un taux constant, d'eau oxygénée par le rayonnement (surtout par les rayons α) a permis de mieux étudier l'action de l'eau oxygénée sur les ions de valence VI et IV de plutonium en solution sulfurique. La présence de peroxyde de plutonium dans les solutions irradiées a été décelée par spectrophotométrie. Ce peroxyde réduit les ions plutonyle plus lentement que l'eau oxygénée et son instabilité dans certaines conditions de concentration conduit à un brusque changement du rendement de réduction de Pu VI, comme on peut le voir en solution d'acide sulfurique 3 N.

3°) Du point de vue mécanisme de l'action des rayonnements sur les solutions aqueuses, l'action lente de l'eau oxygénée sur les ions plutonyle a permis d'en observer quelques étapes habituellement difficiles à distinguer. On sait que les réductions sur les couples de potentiels d'oxydo-réduction élevés (supérieurs à 1 volt) sont attribuées ordinairement à l'action des atomes d'hydrogène, des radicaux HO_2 et de l'eau oxygénée produits par les rayons ionisants sur l'eau, alors que la réaction inverse de réoxydation par les radicaux OH tend à diminuer le rendement finalement observé. Dans le cas du plutonium, H_2O_2 réagit lentement sur Pu VI de sorte que son action se prolonge longtemps après la fin de l'irradiation aux rayons gamma. Ceci permet de distinguer expérimentalement entre $G_H + G_{HO_2}$ - G_{OH} et $G_{H_2O_2}$ et de mesurer directement le rendement primaire de formation d'eau oxygénée dans l'eau irradiée. Une circonstance aussi favorable n'est pas courante, car on ne peut le plus souvent que le calculer. On a trouvé ainsi $G_{H_2O_2} = 0,8$ molécules par 100 eV et on en a déduit : $G_H = 3,65$ et $G_{OH} = 2,75$

4°) Un autre aspect de ces résultats a été de faire apparaître l'influence des ions HSO_4^- sur les réactions de réoxydation. Dans certaines circonstances (H_2SO_4 0,5 à 0,8 N), on a dû admettre que la réoxydation de Pu IV par les radicaux OH n'avait plus lieu entièrement et ceci en raison de la présence de HSO_4^-. On a calculé la part de ces radicaux OH qui se combinaient en eau oxygénée et HO_2 et contribuaient de cette nouvelle façon non plus à l'oxydation mais à une réduction plus importante.

5°) Enfin, les irradiations aux rayons α du polonium ont permis de préciser les résultats obtenus par autoréduction. La transformation de Pu VI en Pu IV correspond au mécanisme résumé brièvement par l'équation :

$$G\,(\text{éq. Pu}) = G_H - G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2} + G_{HO_2} = 3,2$$

pour laquelle G_{HO_2} correspond au rendement de la réaction intra-trajectoire :

$$H_2O_2 + OH \longrightarrow HO_2 + H_2O$$

L'action lente de l'eau oxygénée se traduit par une période d'induction qui dépend du débit de dose, de l'acidité et de la concentration en plutonium. La dissolution de la source de rayonnement dans la solution à étudier ne permet évidemment pas d'observer d'effet prolongé et, par conséquent, de mesurer $G_{H_2O_2}$. Grâce à la mesure du dégagement d'oxygène, on a mesuré $G_{H_2O_2} + G_{HO_2} = 1,55$. Il serait intéressant de pouvoir opérer avec une source externe intense de polonium et de mesurer ainsi par effet prolongé $G_{H_2O_2}$ et par différence G_{HO_2} de façon à déterminer la valeur de la réaction intra-trajectoire $H_2O_2 + OH \longrightarrow HO_2 + H_2O$.

Quoiqu'il en soit les mesures d'hydrogène ($G = 1,6$) et de réduction du plutonium ($G = 3,2$ équivalents) montrent que $G_H - G_{OH}$ est très faible ou nul.

Je remercie Monsieur le Professeur HAISSINSKY pour la bienveillance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son groupe de recherches, pour ses encouragements et ses conseils judicieux.

Je suis reconnaissante à Monsieur le Haut Commissaire de m'avoir autorisée à effectuer ce travail dans les laboratoires du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

Je remercie Monsieur REGNAUT, Chef du Service d'Etudes du Traitement des Combustibles Irradiés, et ses collaborateurs pour l'hospitalité et l'aide matérielle qu'ils m'ont apportées.

RÉFÉRENCES

(1 a) M. HAISSINSKY - La chimie nucléaire. Ed. Masson p. 186 (1957).

(1 b) M. HAISSINSKY et M. DUFLO - J. Chim. Phys. 53 (1956)

(2) YAKOVLEV et KOSSIAKOV - 2ème Conf. Genève p. 2127 (1958).

(3) R. E. CONNICK - The Actinides elements Mc Graw Hill p. 221 (1954).

(4) R. E. CONNICK - The transuranien elements Mc Graw Hill Div. IV, 14 B p. 268 (1949).
J. C. HINDMAN - idem - p. 370.
M. KASHA - idem - p. 295.

(5) B. B. CUNNINGHAM et L. B. WERNER - Metallurgical Project - Report C. N. 419 B p. 15 (1943).

(6) S. W. RABIDEAU - J. A. C. S. 75 798 (1953).
L. A. M. S. 2236 (1959).
J. A. C. S. 79 6350 (1957).

(7) R. E. BIGGERS - O. R. N. L. CF 57-9-104 (July 8, 1957).

(8) H. W. MILLER et R. J. BROWNS - Anal. Chem. 24 536 (1952).

(9) K. O. ROY - Anal. Chem. 28 274 (1956).

(10) C. FERRADINI et J. CORPEL - Rapport C E A n° 791.

(11) J. C. HINDMAN - Report C. K. 1587 (1944).

(12) P. REGNAUT, J. CORPEL, F. REGNAUD - Separata "Actas de Congresso" 1 Vol. Lisboa (1957).

(13) J. CORPEL - Rapport n° 96 (non publié) Département Plutonium C. E. A. (mars 1959).

(14) J. J. HOWLAND, K. A. KRAUS, J. C. HINDMAN - Report CK-1371 (1944 march).

(15) M. COTTIN - J. Chim. Phys. 53 903 (1956).

(16) M. C. ANTA et H. HAISSINSKY - J. Chim. Phys. 51 33 (1954).

(17) M. LEFORT - J. Chim. Phys. 54 782 (1957).

(18) M. LEFORT - Action chim. et biol. des rayonnements II Ed. Masson Paris (1955).

(19) M. LEFORT et M. HAISSINSKY - J. Chim. Phys. 48 368 (1951).

(20) G. GIMENEZ et J. LABEYRE - J. Phys. Rad. 12 64 A (1951).

(21) J. W. HAMAKER - Report C. N. 261 (1942).

(22) J. P. MANION et K. A. KRAUS - Report C. L. P. 427 (1945).

(23) R. E. CONNICK, W. H. Mc VEY - MDDC 619 (1944).

(24) R. E. CONNICK, W. H. Mc VEY - J. A. C. S. 71 1534 (1949).

(25) K. A. KRAUS - 1ère Conf. Genève P/731 7, 245 (1956).

(26) J. C. LEARY - Report L. A. 1913 (1954).

(27) J. W. HAMAKER et C. W. KOCH - The transuranien elements Mc Graw Hill p. 666 (1949).

(28) J. C. KRONER et J. E. KOSHLAND - Report CL. P. 374.

(29) M. PAGES et M. HAISSINSKY - 2ème Conf. Genève A/Conf. 15/P/1156 (1958).

(30) W. M. LATIMER - Oxidation potentials Prentice Hall (1956).

(31) A. O. ALLEN - Rad. Research 1 85 (1954).

(32) T. J. HARDWICK - J. Chem. Phys. 31 226 (1959).

(33) T. J. SWORSKI - Rad. Research 6 645 (1957).

(34) M. HAISSINSKY - Ind. Atom. n° 3-4 (1959).

M. BURTON et K. C. KURIEN - J. Phys. Chem. 63 899 (1959).

(35) H. A. SCHWARZ et A. O. ALLEN - J. Am. Chem. Soc. 77 1324 (1955).

(36) T. J. SWORSKI - Rad. Research 4 483 (1956).

(37) M. LEFORT et X. TARRAGO - J. Phys. Chem. 63 833 (1959).

(38) J. BEDNAR - Coll. CZEKOSLOV Chem. 24 1240 (1959).

(39) R. E. CONNICK, M. KASHA, W. H. Mc VEY and G. E. SHELINE - Trans. El. Div. IV 14 B Paper 4, 20 p. 559 (1949).

R. E. CONNICK et Mc VEY - Trans. El. Mc Graw Hill p. 170 (1949).

(40) T. J. SWORSKI - Rad. Research Tome 2 p. 26 (1955).

(41) H. A. MAHLMAN et G. K. SCHWEITZER - J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 213 (1958).

J. W. BOYLE - J. Chem. Phys. 27, 6, 1434 (1957).

H. A. SCHWARZ et A. J. SALZMAN - Rad. Research 9, 5, 502 (1958).

(42) R. E. CONNICK et Mc VEY - Trans. El. Mc Graw Hill p. 172 (1949).

(43) P. I. ARTIOUKHINE, V. I. MEDVEDOVSKI, A. D. GUELMAN - Radiokhimia Tome 1 n° 2 p. 131 (1959).

(44) J. PUCHEAULT - C. R. 246 409 (1958).

(45) D. M. DONALDSON et N. MILLER - Trans. Far. Soc. 52 652 (1956).

(46) GUNN - U. C. R. S. 2541 (1954).

(47) J. C. HINDMAN et AMES - Report C. N. 2088 (1944).

(48) R. E. CONNICK - Report B. C. 71 (1946).

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 3

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 7

I - Préparation de solutions pures sulfurique et perchlorique de plutonium 7

II - Préparation de solutions pures de plutonium trivalent, quadrivalent et hexavalent en milieu sulfurique, perchlorique ou chlorhydrique 9

III - Préparation et dosage des solutions nitriques de plutonium sous des différents états de valence 10

IV - Préparation de solutions de sulfate thallique par oxydation anodique 10

V - Analyse de Pu VI et Pu IV par spectrophotométrie en milieu sulfurique - abaques expérimentaux 10

VI - Spectres d'absorption et mesures en milieux perchlorique, chlorhydrique et nitrique . 12

VII - Mesure du nombre d'oxydation moyen 15

VIII - Irradiation, dosimétrie 15
a) Rayons gamma du radio-cobalt - dispositif d'irradiation sous double enceinte ... 15
b) Rayons alpha du plutonium (auto - irradiation) et du polonium 210 17

IX - Dispositif de dégazage et de microanalyse de gaz en enceinte étanche 19

CHAPITRE II - ACTION DE L'EAU OXYGENEE SUR LES IONS DU PLUTONIUM EN SOLUTIONS ACIDES 23

I - Réduction des ions plutonyle par l'eau oxygénée 23
a) en solution perchlorique 0, 5 N 24
b) en solutions sulfuriques 24

II - Action de H_2O_2 sur les solutions de plutonium tétravalent 25
Formation de peroxydes (solutions sulfuriques - nitriques) 25

III - Action de H_2O_2 sur les solutions de plutonium trivalent 27

CHAPITRE III - RESULTATS DE L'IRRADIATION AUX RAYONS γ 29

I - Solutions sulfuriques (présence et absence d'air) 29
a) Effet prolongé - Conditions de mesures 29
b) Réduction de solutions 3.10^{-3}M en Pu VI et 0, 2 N en H_2SO_4 29
c) Réduction de solutions 3.10^{-3}M en Pu VI et 0, 5 N en H_2SO_4 30
d) Réduction de solutions 3.10^{-3}M en Pu VI et 0, 8 N en H_2SO_4 32
e) Réduction de solutions 3.10^{-3}M en Pu VI et 3 N en H_2SO_4 33

II - Interprétation des résultats obtenus en milieu sulfurique 34
a) Généralités 34
b) Radicaux OH et HSO_4 38
c) Rendement en solution H_2SO_4 0, 2N 38
d) Réoxydation incomplète : solution 0, 5N et plus acide 38
e) Effet des ions thalleux et thalliques sur la réduction de Pu VI 42

Pages

III - Irradiations aux rayons γ de solutions perchloriques de plutonium 44
a) Réduction de PuO_2^{++} en présence et en absence d'air 44
b) Irradiation du plutonium de valence III et de valence IV 47
c) Interprétation 47

IV - Action des rayons gamma en solutions chlorhydrique et nitrique - Effet inhibiteur des ions Cl^- et des ions NO_3^- 50
a) Solutions chlorhydriques 0, 2 et 0, 5 N 50
b) Inhibition de la réduction en milieu sulfurique par addition de HCl - à acidité constante 50
c) Action des rayons gamma sur les solutions chlorhydriques de plutonium de valence III et de valence IV 51
d) Action des rayons gamma sur les solutions nitriques de plutonium 51

CHAPITRE IV - ACTION DES RAYONS α 53

I - Autoréduction 53
a) en solutions sulfuriques 53
b) en solutions perchloriques 53

II - Action des rayons α du polonium sur les solutions d'acide sulfurique, en présence et en absence d'air 54
a) Irradiation et conditions de mesures. Influence de l'intensité 54
b) Réduction de Pu VI en solution sulfurique 0, 2 N 59
c) Réduction de Pu VI en solution sulfurique 0, 5 et 0, 8 N 62
d) Réduction de Pu VI en solution sulfurique 3 N 64

III - Interprétation des résultats sur l'action des rayons α du polonium en milieu sulfurique 64

IV - Action des rayons α du polonium sur les solutions perchloriques de plutonium hexavalent - présence et absence d'air 65

V - Action des rayons α sur les solutions d'acide nitrique 67

VI - Résumé des effets des rayons α en différents milieux acides 67

CONCLUSIONS 69

REFERENCES 73

TABLEAU RECAPITULATIF 77

		Milieu Sulfurique							Milieu Perchlorique							Milieu Chlorhydrique	Milieu Nitrique
		Conc. (acide)	Effet observé	$G_{-Pu\ VI}$ (équivalent)	$G_H - G_{OH}$	$G_{H_2O_2}$	G_{O_2}	G_{H_2}	G_{-H_2O}	Conc. (acide)	Effet observé	$G_{-Pu\ VI}$ (équivalent)	$G_H - G_{OH}$	$G_{H_2O_2}$	G_{O_2}	G_{H_2}	Effet observé	Effet observé
PuO_2^{++}	χ (Pa)	0.2 N	$VI \longrightarrow V \longrightarrow IV$ $G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2}$	2.4	0.8	0.8	0.8	0.4	4.35	0.2 N 0.5 N	$VI \longrightarrow V \longrightarrow IV \longrightarrow III$					0.41	$VI \longrightarrow V \begin{cases} IV \\ VI \end{cases}$	$VI \longrightarrow VI$
		0.5 N 0.8 N	$VI \longrightarrow IV$ $\frac{1}{3}(G_{OH} + 2G_{H_2O_2}) + G_H$	5		0.9	1.4	0.4		$VI \longrightarrow V$	$G_H - G_{OH}$	0.8 *	0.8		0		$G \ll 1$	
		0.5 N	$VI \longrightarrow IV$ $G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2}$	2.4	0.8	0.8					$G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2}$	2.3		0.75				
		3 N	Induction							$VI \longrightarrow IV$	$G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2}$	2.4		0.8	0.8			
	(Pa)	0.2 N 0.5 N 3 N	$VI \longrightarrow V \longrightarrow IV$ (polymères) $G_H + 2G_{H_2O_2} + G_{HO_2} - G_{OH}$ Induction (peroxyde)	3.2	0.10	1.35	1.6	1.6		0.2 N	$VI \longrightarrow V \longrightarrow IV \longrightarrow III$ $VI \longrightarrow V$ $VI \longrightarrow IV$ $VI \longrightarrow III$ $G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2} + G_{HO_2}$	3.2 1.6×2 1.1×3	0.2	1.4	1.6	1.6	Faible ou nul	$VI \longrightarrow \begin{cases} IV \\ III \end{cases}$ Induction importante
	χ (Pu)	0.3 N 0.8 N – N 4 N	Forte induction	3.2				1.6		0.2 N 0.5 N	$VI \longrightarrow IV \longrightarrow III$	3.2						
	H_2O_2	0.2 N 0.5 N 3 N	$VI \longrightarrow V \longrightarrow IV$	Vitesse de réaction $t\frac{1}{2} = 1,5$ h faible						0.5 N	$VI \longrightarrow V \longrightarrow IV \longrightarrow III$							
Pu^{4+}	χ	0.5 N – N	$IV \longrightarrow IV$							0.2 N 0.5 N	$IV \longrightarrow$ peroxyde $\longrightarrow III$						$IV \longrightarrow$ polymères (IV)	$IV \longrightarrow IV$
	χ (Pa)	–	$IV \longrightarrow IV$ (peroxyde)							0.2 N 0.5 N	$IV \longrightarrow III$ (+ peroxyde)							
	H_2O_2	0.2 N 0.5 N	$IV \longrightarrow IV$ (peroxyde)							0.2 N 0.5 N	$IV \longrightarrow III$						$IV \longrightarrow III$	$IV \longrightarrow$ peroxyde rouge $\longrightarrow III$
Pu^{3+}	χ	0.5 N	$III \longrightarrow IV$	rapide						0.2 N 0.5 N	$III \longrightarrow III$						$III \longrightarrow$ polymères peroxyde (IV)	$III \longrightarrow IV$
	H_2O_2	0.2 N 0.5 N 0.8 N	$III \longrightarrow IV$	$t\frac{1}{2} = 10$ mn						0.2 N 0.5-3 N	$III \longrightarrow$ polymères (IV) $III \longrightarrow III$							$III \longrightarrow IV$ (peroxyde vert)

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

PHENOMENE DE FISSION AUX HAUTES ENERGIES

Vu et approuvé :
Paris, le 6 janvier 1960
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PERES

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean SARRAILH

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Depôt légal n° 94 – 1960